Scanned with OKEN Scanner

DĂNILĂ BARB

EFECTUL MÖSSBAUER ŞI APLICAŢIILE SALE

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
1972

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

În 1958 Rudolf Mössbauer a făcut o remarcabilă descoperire, legată de emisia fără recul a radiației gama de către nucleele încorporate într-un solid. El a arătat că aceste nuclee pot emite sau absorbi radiație gama de energie joasă cu o lărgime a liniei apropiată de cea naturală, ceea ce a condus la dezvoltarea unei metode spectroscopice de o rezoluție cu totul deosebită. Fenomenul pus astfel în evidență a primit denumirea de „efect Mössbauer" iar autorului i s-a atribuit în 1961 Premiul „Nobel" pentru fizică.

Situîndu-se la limita preocupărilor a două discipline — fizica nucleară și fizica solidului — efectul Mössbauer reprezintă astăzi, alături de alte mijloace de investigare a stării condensate a materiei (rezonanța magnetică nucleară, difracția de neutroni, corelațiile unghiulare etc.), o nouă metodă nucleară, care și-a găsit multiple aplicații în fizica nucleară, fizica solidului, chimie, metalurgie, tehnică, biofizică și altele.

Autorul lucrării de față, cu care am avut plăcerea să colaborez fructuos de aproape 15 ani, a efectuat în ultimii ani cercetări valoroase în domeniul efectului Mössbauer atît la Institutul de fizică atomică București, unde a organizat un sector de cercetare a cărui preocupare de bază o constituie aplicarea efectului Mössbauer în fizica solidului, cît și la Universitatea tehnică din München (R. F. a Germaniei), unde a efectuat cercetări privind utilizarea efectului Mössbauer în studiul defectelor de iradiere în solide și unde a avut ocazia să participe la seminariile conduse de prof. R. Mössbauer.

Ceea ce se remarcă cu ușurință din parcurgerea acestei lucrări, prima de acest gen din literatura românească, este nivelul său științific înalt, dublat de o deosebită claritate, proprie atît capitolelor în care se prezintă bazele acestui modern domeniu de cercetare, cît și celor destinate aspectelor aplicative.

Considerăm că prin apariția acestui volum literatura de specialitate se îmbogățește cu o lucrare valoroasă, care va contribui la noi dezvoltări ale cercetărilor și aplicațiilor efectului Mössbauer în numeroase laboratoare din țara noastră.

PROF. IOAN URSU

membru corespondent al
Academiei R. S. România

Scanned with OKEN Scanner

CUVÎNT ÎNAINTE

Efectul Mössbauer (sau rezonanța nucleară gama), care a fost descoperit în 1958 de R. L. Mössbauer (Premiul „Nobel" în 1961), reprezintă o nouă metodă de spectroscopie, bazată pe emisia, absorbția sau împrăștierea radiației gama în cazul nucleelor încorporate în corpuri solide. Situat la limita a două discipline, fizica nucleară și fizica solidului, efectul Mössbauer reprezintă, alături de alte metode de studiu a stării condensate a materiei (difracție X, difracție de neutroni, rezonanță magnetică nucleară, corelații unghiulare etc.), o nouă metodă nucleară, care și-a găsit vaste aplicații în fizica nucleară, fizica solidului, chimie, metalurgie și biofizică.

Am scris lucrarea de față cu scopul de a trezi interesul cercetătorilor științifici din țara noastră pentru utilizarea acestei moderne tehnici de investigare. În cele 11 capitole am încercat să prezint sub o formă sistematizată și accesibilă atît principiile generale fizice, teoretice și experimentale, cît și aplicațiile efectului Mössbauer în diferite domenii.

Capitolul I conține o descriere elementară a fenomenului emisiei și absorbției de rezonanță fără recul în tranziții gama de joasă energie, precum și interpretarea clasică și cuantică a fenomenului, trecîndu-se în revistă principalele aplicații ale efectului Mössbauer.

Capitolul II este dedicat metodelor experimentale folosite în spectrometria Mössbauer și descrierii componentelor de bază ale echipamentului Mössbauer (surse, absorbanți, detectori etc.) și ale unor spectrometre specializate.

Capitolele III și IV se ocupă cu problemele teoretice ale efectului Mössbauer. Sînt prezentate teoria cuantică a efectului Mössbauer și teoria interacțiunilor hiperfine electrică și magnetică. Se discută în detaliu problema originii gradientului de cîmp electric și natura cîmpului magnetic la nucleul Mössbauer, indicîndu-se și modul în care pot fi exploatate informațiile conținute într-un spectru Mössbauer.

Capitolul V tratează problema formei liniei și a proceselor de relaxare, analizînd în special influența cîmpurilor hiperfine fluctuante asupra structurii spectrelor Mössbauer pe baza teoriei stocastice.

Capitolele următoare (VI—XI) sînt destinate aplicațiilor. Astfel, în capitolul VI, după ce se trec în revistă unele probleme privind modelele

Scanned with OKEN Scanner

nucleare, se arată cum se pot obţine date nucleare cu privire la variaţia razei sarcinii nucleare, determinarea momentelor cuadrupolare şi a momentelor magnetice nucleare.

Capitolul VII se referă la unele aplicaţii ale efectului Mössbauer în fizica solidului la cercetarea unor metale şi aliaje, compuşi intermetalici, ferite, defecte de iradiere în solide, probleme de dinamică a reţelei cristaline.

Capitolul VIII exemplifică aplicaţiile efectului Mössbauer în metalurgia fizică (în special la studiul oţelurilor), capitolul IX în chimie (chimie coordinativă şi compuşi organometalici), iar capitolul X la studiul unor molecule biologice.

Capitolul XI conţine aplicaţii mai particulare (ca, de exemplu, verificarea unor consecinţe ale teoriei relativităţii), trecîndu-se în revistă principalele perspective de aplicaţii viitoare ale efectului Mössbauer.

Cele două anexe — tabele cu funcţii pentru calcularea factorilor Debye-Waller (anexa I) şi unele caracteristici ale izotopilor Mössbauer (anexa II) — considerăm că sînt deosebit de utile.

Lucrarea este destinată studenţilor din anii superiori de la facultăţile de fizică, chimie şi ale unor secţii de la politehnică, dar mai ales cercetătorilor ştiinţifici din institutele de cercetări şi laboratoare uzinale care activează în diferite domenii ale fizicii, chimiei, metalurgiei, biofizicii etc.

La elaborarea acestei lucrări am fost sprijinit de prof. dr. doc. I. Ursu, membru corespondent al Academiei R. S. România, căruia îi exprim recunoştinţa mea pe această cale. Mulţumiri sincere le exprim şi colaboratorilor mei M. Morariu, D. Ţarină, Ş. Constantinescu şi dr. E. Burzo pentru observaţiile şi sugestiile făcute.

Dacă tehnica efectului Mössbauer va fi mai larg răspîndită în laboratoarele din ţara noastră ca urmare a apariţiei acestei lucrări, autorul consideră că strădania sa a fost răsplătită.

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Capitolul 1. Fenomenul emisiei şi absorbţiei de rezonanţă fără recul în tranziţii gama de joasă energie

1.1. Introducere 13
1.2. Secţiunea eficace de excitare la rezonanţă 17
1.3. Experienţele lui Mössbauer 20
1.4. Tranziţii gama fără recul. Natura cuantică a efectului Mössbauer . . 22
1.5. Interpretarea clasică a fracţiunii Mössbauer fără recul 27
1.6. Fracţiunea Mössbauer fără recul pentru unele modele simple de reţea 31
1.7. Aplicaţiile efectului Mössbauer 34
Bibliografie 36

Capitolul 2. Metode experimentale în efectul Mössbauer

2.1. Principiul de măsurare al efectului Mössbauer 37
2.2. Prepararea şi caracteristicile surselor de radiaţii gama 38
2.3. Absorbanţi Mössbauer. Determinarea factorului f 44
2.4. Sisteme de realizare a mişcării relative sursă—absorbant 47
2.5. Detectarea radiaţiei gama rezonante 51
2.6. Spectrometre Mössbauer 54
2.6.1. Generalităţi. Utilizarea analizoarelor multicanal 54
2.6.2. Aspecte constructive ale spectrometrelor Mössbauer 56
2.6.3. Spectrometre Mössbauer speciale 59
2.6.4. Precizia şi calibrarea spectrometrelor Mössbauer 62
2.7. Tehnica împrăştierii rezonante 64
2.8. Utilizarea calculatoarelor electronice în spectrometria Mössbauer . . . 66
Bibliografie 69

Capitolul 3. Teoria cuantică a efectului Mössbauer

3.1. Sistemul cuantic implicat în efectul Mössbauer 71
3.1.1. Cuantificarea vibraţiei reţelei cristaline 72
3.1.2. Cuantificarea cîmpului electromagnetic 75
3.1.3. Interacţiunea dintre nuclee şi cîmpul electromagnetic 77
3.2. Probabilitatea de emisie şi absorbţie 80
3.3. Probabilitatea de împrăştiere 87
3.4. Factorul Debye—Waller 93
3.5. Structura spectrelor în procesele gama 96
Bibliografie 102

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4. Interacţiuni hiperfine în efectul Mössbauer

Pag.

4.1. Introducere 103
4.1.1. Multipoli electrici 103
4.1.2. Multipoli magnetici 105
4.2. Interacţiunile electrice şi magnetice ale nucleului cu vecinătatea sa 107
4.2.1. Interacţiunea electrică 108
4.2.2. Interacţiunea magnetică 115
4.3. Valori şi funcţii proprii ale nivelelor nucleare perturbate 116
4.4. Parametri de structură hiperfină obţinuţi din spectre Mössbauer . . . 129
4.4.1. Deplasarea izomerică 128
4.4.2. Despicarea hiperfină cuadrupolară. Originea gradientului de cîmp electric la nucleu 132
4.4.3. Despicarea hiperfină magnetică. Originea cîmpului magnetic la nucleu 139
4.5. Intensitatea tranziţiilor Mössbauer în cazul existenţei interacţiunilor hiperfine 142
4.5.1. Probabilitatea de emisie 143
4.5.2. Probabilitatea de absorbţie 150
4.5.3. Aplicaţii ale formulelor de intensitate pentru cazul tranziţiei $3/2^- \rightarrow 1/2^-$ 152
Bibliografie 158

Capitolul 5. Forma liniei Mössbauer şi procesele de relaxare

5.1. Expresia formei liniei Mössbauer 161
5.2. Procesele de relaxare 165
5.3. Influenţa cîmpurilor hiperfine fluctuante asupra structurii spectrelor Mössbauer 167
5.3.1. Exemple de aplicare a teoriei stoeastice 175
5.4. Influenţa proprietăţilor macroscopice asupra formei liniei Mössbauer 186
Bibliografie 190

Capitolul 6. Informaţii nucleare obţinute cu ajutorul efectului Mössbauer

6.1. Introducere 193
6.2. Modele nucleare 194
6.2.1. Modelul picăturii 194
6.2.2. Modelul păturilor 196
6.2.3. Modelul rotaţional 202
6.2.4. Modelul unificat 211
6.3. Variaţia razei sarcinii nucleare 213
6.4. Momente cuadrupolare 221
6.5. Date cu privire la momentele magnetice nucleare 223
Bibliografie 228

Capitolul 7. Aplicaţiile efectului Mössbauer în fizica solidului

7.1. Efectul Mössbauer în metale şi aliaje 231
7.1.1. Introducere 231
7.1.2. Efectul Mössbauer la fier şi aliaje pe bază de fier 233

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

7.1.3. Efectul Mössbauer la staniu şi aliaje pe bază de staniu 243
7.1.4. Efectul Mössbauer la nichel şi aliaje pe bază de nichel 247
7.1.5. Efectul Mössbauer în pămînturi rare 250
7.1.6. Efectul Mössbauer în actinide 256
7.2. Studiul unor compuşi intermetalici 257
7.2.1. Efectul Mössbauer pe sistemul FeSn 257
7.2.2. Efectul Mössbauer în compuşi intermetalici Fe—pămînt rar . . . 266
7.2.3. Efectul Mössbauer în compuşi intermetalici Sn — pămînt rar . . . 268
7.2.4. Efectul Mössbauer în compuşi intermetalici pe bază de pămînturi rare 271
7.3. Studiul prin efect Mössbauer al feritelor spinelice şi al granaţilor . . . 275
7.3.1. Ordonarea magnetică în substanţe ferimagnetice 275
7.3.2. Cîmpuri hiperfine în ferite spinelice şi granaţi 277
7.3.3. Cercetări de efect Mössbauer la ferite spinelice simple 278
7.3.4. Cercetări de efect Mössbauer la ferite spinelice cu atomi substituiţi 281
7.3.5. Cercetări de efect Mössbauer la ferite cu structură de granaţi 283
7.4. Defecte de iradiere în solide 285
7.5. Mişcarea atomilor în solide 292
7.5.1. Aspecte ale dinamicii reţelei cristaline în emisia şi absorbţia de rezonanţă gama 292
7.5.2. Efectul Mössbauer pe atomi-impuritate 296
7.5.3. Studiul tranziţiilor de fază 301
7.5.4. Deplasarea de temperatură a liniei Mössbauer 304
7.5.5. Difuzia atomilor în solide 307
Bibliografie 309

Capitolul 8. Aplicaţiile efectului Mössbauer în metalurgia fizică

8.1. Aplicarea efectului Mössbauer la studiul proprietăţilor oţelurilor . . . 315
8.2. Aplicarea efectului Mössbauer la studiul straturilor subţiri şi al superparamagnetismului 321
Bibliografie 322

Capitolul 9. Aplicaţiile efectului Mössbauer în chimie

9.1. Aplicaţiile efectului Mössbauer în chimia coordinativă 324
9.2. Aplicaţiile efectului Mössbauer la studiul compuşilor organometalici 329
Bibliografie 331

Capitolul 10. Aplicaţiile efectului Mössbauer în biofizică

10.1. Introducere 333
10.2. Interacţiuni hiperfine în spectrul Mössbauer al moleculelor biologice 335
10.3. Exemple de aplicaţii ale efectului Mössbauer la studiul unor molecule biologice 337
Bibliografie 339

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Capitolul 11. Alte aplicații ale efectului Mössbauer și perspective de viitor

11.1. Alte aplicații ale efectului Mössbauer 341
11.2. Perspective de viitor ale efectului Mössbauer 342
Bibliografie 344

Anexa I. Funcții pentru calcularea factorilor Debye-Waller 345

Anexa II. Unele caracteristici ale izotopilor Mössbauer și schemele nucleare simplificate ale nucleelor folosite drept surse Mössbauer 353

Abstract 397

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 1

FENOMENUL EMISIEI ŞI ABSORBŢIEI DE REZONANŢĂ FĂRĂ RECUL ÎN TRANZIŢII GAMA DE JOASĂ ENERGIE

1.1. INTRODUCERE

Este bine cunoscut faptul că în diferite regiuni ale spectrului electromagnetic se efectuează cercetări spectroscopice cu ajutorul radiaţiei de rezonanţă. Vom aminti, spre exemplu, rezonanţa din domeniul spectrului vizibil. Datorită lui Mössbauer [1], a fost posibil să se dezvolte o spectroscopie de rezonanţă pentru domeniul de frecvenţă a radiaţiei gama de joasă energie, aşa-numita emisie, respectiv absorbţie de rezonanţă nucleară fără recul a radiaţiei gama, care a primit denumirea de *efect Mössbauer*.

Emisia şi absorbţia de rezonanţă a radiaţiei gama sînt analoge cu fenomenul corespunzător din optică, ambele putînd fi explicate în modul următor. Un foton emis în tranziţia de la starea iniţială excitată E_I la cea fundamentală E_F induce o absorbţie de rezonanţă într-un atom sau nucleu identic. Atomul sau nucleul astfel excitat revine la starea fundamentală cu o constantă de dezintegrare caracteristică nivelului excitat, emiţîndu-se o cuantă de aceeaşi frecvenţă (fig. 1.1). Procesele de absorbţie şi de reemisie sînt independente.

Fenomenul de absorbţie optică a fost pus în evidenţă de către Wood în 1904 [2], care a demonstrat rezonanţa în sistemele atomice, utilizînd lumina galbenă a atomilor de sodiu.

S-ar părea că problemele în rezonanţa optică şi cea nucleară sînt foarte asemănătoare. Cu toate acestea, la o examinare mai atentă vom observa că există o deosebire esenţială între absorbţia de rezonanţă

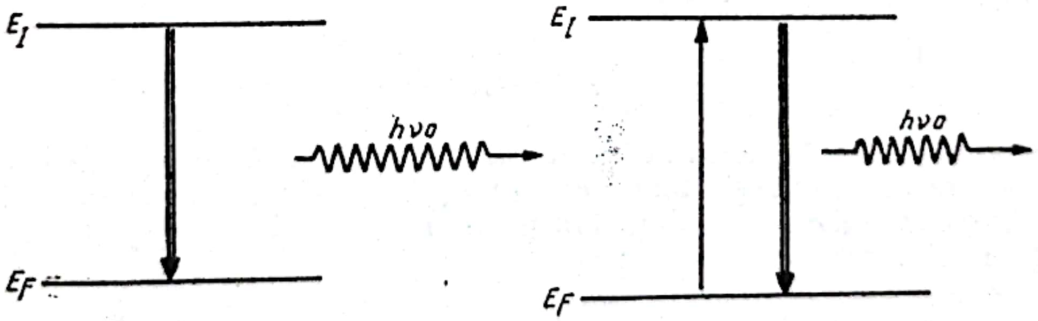


Fig. 1.1. — Difuzia de rezonanţă a fotonilor.

a radiaţiei corespunzătoare luminii vizibile şi cea corespunzătoare radiaţiei gama, ceea ce face ca la experimentele nucleare să apară trăsături calitative noi, care conduc la aplicaţii deosebite.

Scanned with OKEN Scanner

La tranziţiile optice este vorba de trecerea electronilor de pe păturile exterioare ale învelişului atomic (procesele de emisie şi de absorbţie Röntgen au loc în păturile interne ale învelişului atomic), pe cînd la tranziţiile gama este vorba de variaţii ale stărilor energetice ale nucleului. În ambele cazuri sînt absorbite sau emise cuante ale cîmpului electromagnetic, dar cuantele gama au o energie mult mai mare decît fotonii produşi în învelişul atomic.

Înainte de apariţia lucrărilor lui Mössbauer, analiza cinematicii radiaţiei gama era făcută de obicei pentru cazul unui atom liber. Să considerăm un atom sau un nucleu izolat de masă M, iniţial în repaus şi să notăm cu $\boldsymbol{p}_\gamma$ momentul cuantei γ emise şi cu $E_0 = E_I - E_F$ separarea energetică dintre cele două nivele. Din legea conservării momentului rezultă că, la emisia unei cuante gama de către nucleul atomului considerat, $\boldsymbol{p}_\gamma = -\boldsymbol{P}$, unde $\boldsymbol{P}$ este impulsul primit de nucleu la emisia cuantei gama. Prin urmare, energia de recul a atomului sau a nucleului va fi

$$E_R = \frac{P^2}{2M} = \frac{p_\gamma^2}{2M} = \frac{E_{\gamma e}^2}{2Mc^2}, \tag{1.1}$$

unde $E_{\gamma e}$ este energia cuantei emise. Din legea conservării energiei avem $E_0 = E_{\gamma e} + E_R$. Întrucît energia de recul E_R este foarte mică în comparaţie cu $E_{\gamma e}$, din (1.1) avem

$$E_R \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \tag{1.2}$$

relaţie care exprimă dependenţa energiei de recul de separarea energetică dintre cele două nivele. Rezultă deci că energia cuantei emise $E_{\gamma e}$ nu este cea dată de separarea energetică dintre nivele E_0, ci, datorită reculului, va fi mai mică:

$$E_{\gamma e} = E_0 - E_R. \tag{1.3}$$

O examinare mai exactă arată că starea excitată E_I nu poate fi caracterizată printr-o energie bine definită E_0, ci printr-o probabilitate $W(E)$ de a avea energia E distribuită în jurul energiei E_0, dată de relaţia Breit-Wigner (fig. 1.2):

$$W(E) = \frac{\gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \gamma^2/4}, \tag{1.4}$$

unde γ este lărgimea naturală a liniei legată de timpul de viaţă τ a stării excitate prin relaţia $\gamma\tau = \hbar$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, dacă se ţine cont de recul, cuanta emisă în tranziţia de la E_I la E_F se prezintă sub forma unei distribuţii energetice centrate în jurul lui $E_0 - E_R$, avînd forma liniei naturale de lărgime γ.

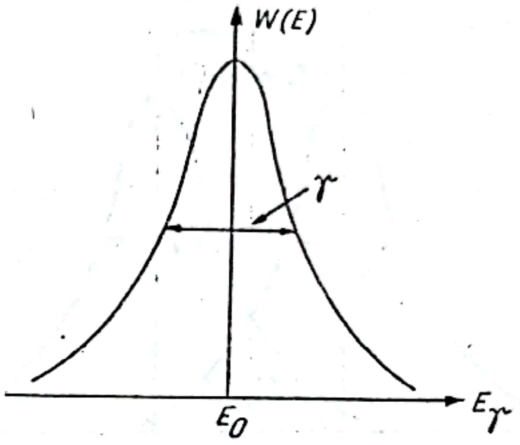


Fig. 1.2. — Probabilitatea de excitare în funcţie de energia radiaţiei de rezonanţă.

În cazul unei experienţe de absorbţie de rezonanţă cînd o cuantă de energie $E_{\gamma e}$ şi de moment p_γ întîlneşte un nucleu absorbant de masă M care iniţial este în repaus, momentul p_γ al cuantei este complet transferat

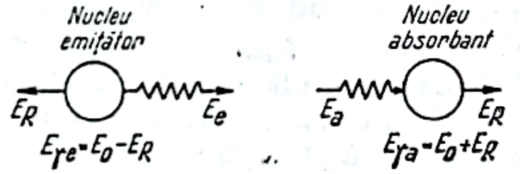


Fig. 1.3. — Energia $E_{\gamma e}$ a cuantei gama emise de un nucleu emiţător care reculează liber şi energia $E_{\gamma a}$ necesară pentru absorbţie.

nucleului absorbant. Pentru a excita nivelul de energie E_0 al nucleului absorbant, este necesar ca radiaţia incidentă să posede o energie :

$$E_{\gamma a} = E_0 + E_R \,. \tag{1.5}$$

Aşadar, datorită reculului, energia $E_{\gamma e}$ a cuantei emise de un nucleu emiţător diferă de cea necesară nucleului absorbant $E_{\gamma a}$ pentru a se produce absorbţia de rezonanţă (fig. 1.3).

Rezonanţa se poate deci produce numai dacă cuantele incidente posedă atît o energie necesară pentru a atinge starea E_I, cît şi energia de recul E_R care trebuie furnizată nucleului absorbant. Rezonanţa se realizează, prin urmare, numai pentru partea de suprapunere a liniilor de emisie şi de absorbţie, după cum se vede în figura 1.4, adică dacă se îndeplineşte condiţia

$$2E_R \ll \gamma. \tag{1.6}$$

Pentru tranziţii nucleare ce prezintă interes în efectul Mössbauer, lărgimea liniei este situată în intervalul $10^{-10} < \gamma < 10^{-4}$ eV, iar energiile de recul sînt cuprinse în domeniul $10^{-3} < E_R < 10$ eV. Se observă deci că relaţia (1.6) nu este îndeplinită, datorită valorii mari a recu-

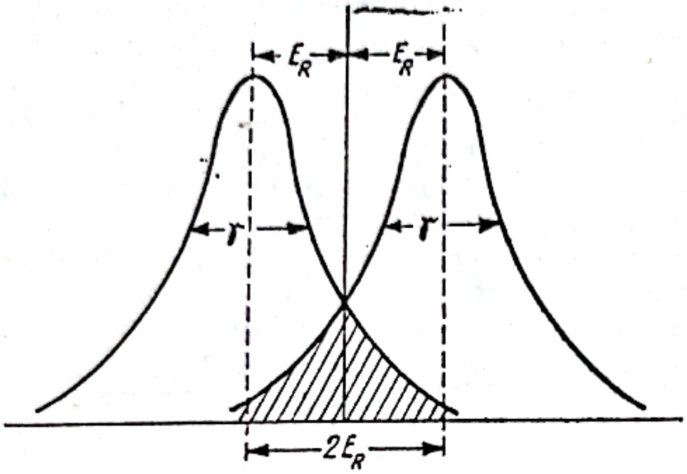


Fig. 1.4. — Suprapunerea a două linii de rezonanţă deplasate datorită reculului.

lului. În cazul tranziţiilor optice, această relaţie este întotdeauna îndeplinită. Să comparăm spre exemplificare energiile de recul în două cazuri tipice: tranziţia corespunzătoare luminii galbene emise de sodiu la dezexcitare şi tranziţia nucleară de 23,8 keV în cazul ^{119}Sn. Dacă lărgimile liniilor de emisie în cele două cazuri sînt practic egale, $\gamma_{Na} = 4{,}4 \cdot 10^{-8}$ eV şi $\gamma_{Sn^{119}} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ eV, energiile de recul calculate cu formula (1.2) sînt mult diferite, fiind $1 \cdot 10^{-10}$ eV şi, respectiv, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ eV. Mărimea $2E_R$ în cazul atomic este deci atît de mică, încît condiţia (1.6) este cu siguranţă îndeplinită.

În cele de mai sus s-a presupus că sistemul emiţător şi cel absorbant sînt în repaus. În realitate, atomii emiţători şi cei absorbanţi se găsesc în mişcare termică, iar această mişcare provoacă o lărgire suplimentară a liniilor de emisie şi de absorbţie numită lărgire Doppler. Să considerăm acum că nucleul emiţător aflat în starea excitată de energie E_I este mobil, posedînd un moment iniţial $\boldsymbol{P}_i$. După emisia unei cuante γ de moment $\boldsymbol{p}_\gamma$ şi energie E_γ, el revine la starea fundamentală E_F, posedînd un moment $\boldsymbol{P}_0$. Legile de conservare sub forma nerelativistă se scriu

$$\boldsymbol{P}_i = \boldsymbol{P}_0 + \boldsymbol{p}_\gamma, \tag{1.7}$$

$$E_I + \frac{P_i^2}{2M} = E_F + \frac{P_0^2}{2M} + E_\gamma. \tag{1.8}$$

Din (1.7) şi (1.8) rezultă

$$E_\gamma = E_0 + \frac{\boldsymbol{P}_i \boldsymbol{p}_\gamma}{M} - \frac{p_\gamma^2}{2M}$$

sau

$$E_\gamma = E_0 - E_R + 2D\cos(\boldsymbol{P}_i, \boldsymbol{p}_\gamma), \tag{1.9}$$

unde s-a notat

$$D = \frac{1}{2M}|\boldsymbol{P}_i||\boldsymbol{p}_\gamma|. \tag{1.10}$$

Acest termen, numit termen Doppler, se poate scrie sub o formă mai convenabilă dacă se introduce energia cinetică ε a nucleului înainte de emisie :

$$\varepsilon = \frac{P_i^2}{2M} = \frac{Mv_i^2}{2}, \tag{1.11}$$

şi se ţine cont de (1.1) sub forma

$$D = \sqrt{\varepsilon E_R}. \tag{1.12}$$

Dacă nucleele care formează sursa emiţătoare posedă viteze distribuite în direcţie şi în mărime, avînd o energie cinetică medie $\bar{\varepsilon}$, se observă din relaţiile (1.9) şi (1.12) că radiaţia emisă nu va fi monocromatică, ci se va prezenta sub forma unui spectru de lărgime $\bar{D} = (\bar{\varepsilon}E_R)^{1/2}$, centrat la valoarea $E_0 - E_R$. Lărgimile Doppler la temperatura camerei sînt de ordinul 10^{-1} eV şi joacă un rol important în îndeplinirea condiţiei de rezonanţă. Este evident din cele de mai sus că lărgimea naturală a liniei γ este mult mai mică decît termenul Doppler D. Dificultăţile întîlnite în observarea absorbţiei de rezonanţă nucleară se datoresc distanţelor mari dintre centrele liniilor gama de emisie şi de absorbţie, ceea ce conduc la secţiuni eficace extrem de mici pentru procesul de absorbţie de rezonanţă. Asemenea probleme nu apar în absorbţia de rezonanţă optică, unde energiile de recul mici care intervin în procesele de emisie şi de absorbţie nu pot produce o distanţare apreciabilă a celor două linii.

1.2. SECŢIUNEA EFICACE DE EXCITARE LA REZONANŢĂ

Am văzut mai sus că, datorită reculului apreciabil în cazul emisiei gama de către nuclee, apar distanţări mari ale liniilor gama de emisie şi de absorbţie, ceea ce face ca secţiunea eficace să fie extrem de mică în procesul de absorbţie de rezonanţă. Este instructiv să analizăm secţiunea eficace de excitare la rezonanţă, redînd un calcul simplu, întrucît

acesta conduce la cîteva concluzii calitative preţioase cu privire la observarea absorbţiei de rezonanţă nucleară gama.

După cum se ştie, secţiunea eficace de absorbţie sau de emisie a unei radiaţii gama de energie E (omitem de acum înainte indicele γ) este dată de formula Breit-Wigner:

$$\sigma(E) = \sigma_0 W(E) = \sigma_0 \frac{\gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \gamma^2/4}, \tag{1.13}$$

Aici

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \times \frac{1 + 2I_e}{1 + 2I_g} \times \frac{1}{1 + \alpha}, \tag{1.14}$$

unde I_e şi I_g sînt spinii nucleari ai stării excitate şi, respectiv, fundamentale, iar α este coeficientul de conversie internă al tranziţiei gama.

Probabilitatea de emisie $W(E)$ din (1.13) este normată la unitate pentru efect maxim. În cazul în care se normează la unitate suprafaţa de sub curbă, $W(E)$ se scrie

$$W(E) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \gamma^2/4}; \tag{1.13'}$$

Fie u viteza de ansamblu a sursei în raport cu absorbantul, presupusă paralelă cu direcţia de propagare, şi v proiecţia pe această direcţie a diferenţei dintre viteza nucleului emiţător şi a celui absorbant. Dacă se presupune o distribuţie maxwelliană a vitezelor, probabilitatea de a avea o viteză relativă cuprinsă între v şi $v + dv$ este

$$P(v)\,dv = \left(\frac{M}{4\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Mv^2}{4k_B T}\right).$$

Temperaturile sursei şi absorbantului sînt luate egale cu T $\left(\text{în caz contrar } T \text{ ar trebui înlocuit cu } \frac{T_1 + T_2}{2}\right)$. Ţinînd cont de (1.1), (1.9) şi (1.12), diferenţa $E - E_0$ se poate scrie sub forma

$$E - E_0 = \frac{E_0}{c}(u + v) - \frac{E_0^2}{Mc^2},$$

care, introdusă în (1.13), ne dă

$$\sigma = \sigma_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma^2/4 \; P(v)\,dv}{\left(\frac{E_0}{c}\right)^2 \left[v + u - \frac{E_0}{Mc}\right]^2 + \gamma^2/4}. \tag{1.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd teorema mediei pentru $v = \frac{E_0}{Mc} - u$, avem

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{M}{4\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp - \frac{M}{4k_B T}\left(\frac{E_0}{Mc} - u\right)^2 \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dv}{\left(\frac{2E_0}{c\gamma}\right)^2 \left[v + u - \frac{E_0}{Mc}\right]^2 + 1} = \tag{1.16}$$

$$= \frac{\sigma_0}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\gamma}{D} \exp - \frac{M}{4k_B T}\left(\frac{E_0}{Mc} - u\right)^2.$$

Analiza relaţiei (1.16) ne arată următoarele:

a) Pentru o valoare $u = \frac{E_0}{Mc}$ se obţine un maxim al secţiunii eficace:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\gamma}{D}. \tag{1.17}$$

Aceasta înseamnă că pierderea energiei cuantei emise datorită reculului atomului se poate compensa printr-un efect Doppler. Referindu-ne la figura 1.4, înseamnă că cele două linii de rezonanţă se apropie şi suprafaţa haşurată, care reprezintă o mărime a probabilităţii absorbţiei de rezonanţă, se măreşte. D are sensul unei lărgiri Doppler ca urmare a existenţei unei distribuţii de viteze a atomilor sursei.

Compensarea pierderii energiei de recul prin efect Doppler a fost utilizată de Moon în 1951 pentru a obţine difuzia de rezonanţă a tranziţiei de 411 keV a ^{198}Hg. Folosind un rotor pentru a mişca sursa de ^{198}Au, care se dezintegrează la ^{198}Hg, şi un absorbant de mercur, Moon a observat că intensitatea radiaţiei difuzate rezonant creşte cu viteza rotorului. El a găsit că viteza necesară pentru a compensa pierderile de energie datorită reculului este de ordinul $8 \cdot 10^4$ cm/s, ceea ce este aproape de viteza maximă realizabilă cu o ultracentrifugă.

b) Un alt caz pe care-l considerăm este $u = 0$, adică sursa şi absorbantul se găsesc în poziţii fixe. În acest caz, pentru secţiunea eficace avem

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\gamma}{D} \exp\left(-\frac{E_R}{2k_B T}\right). \tag{1.18}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se variază temperatura, se vede că secţiunea eficace creşte odată cu creşterea temperaturii, trecînd printr-un maxim pentru $\overline{D} = E_R$, adică $E_R = kT$, unde are valoarea

$$\sigma_{max} = \sigma_0 \frac{\gamma}{8E_R}\sqrt{\frac{2\pi}{e}}. \tag{1.19}$$

Folosind tot tranziţia de 411 keV a ^{198}Hg, Malmfors [3] a arătat că intensitatea difuziei de rezonanţă creşte cu temperatura în conformitate cu expresia (1.18). Această metodă, care constă în suprapunerea liniilor de emisie şi de absorbţie prin lărgire termică datorită creşterii temperaturii, a fost utilizată cu succes într-o serie de experienţe.

O altă metodă de compensare a pierderilor de energie de recul constă în deplasarea Doppler a energiei cuantelor printr-un proces anterior de emisie sau de absorbţie, de exemplu o tranziţie β sau o captură de particule anterioară tranziţiei γ. O trecere în revistă a diferitelor procedee pentru compensarea pierderilor de energie de recul este dată de Malmfors [3] şi Metzger [4].

Concluzia care rezultă din relaţia (1.18) privind dependenţa de temperatură a secţiunii eficace de absorbţie a fost infirmată în mod neaşteptat de experienţele efectuate de Mössbauer în 1956 şi 1957 la Institutul „Max Planck" pentru cercetări medicale din Heidelberg. Redăm mai jos, pe scurt, aceste experienţe şi rezultatele obţinute.

1.3. EXPERIENŢELE LUI MÖSSBAUER

Mössbauer a măsurat absorbţia razelor gama de 129 keV a ^{191}Ir, folosind un cristal natural de iridiu în calitate de absorbant.

Drept sursă a folosit ^{191}Os, care suferă o dezintegrare cu un timp de înjumătăţire de 16 zile (conform schemei reprezentate în fig. 1.5) la o stare de viaţă lungă (5,6 s) a ^{191}Ir cu energia de 171 keV.

Se emite apoi o radiaţie gama de 42 keV şi nucleul de iridiu ajunge în prima sa stare excitată (129 keV), care are un timp de viaţă de $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ s, cu o lărgime a nivelului de $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ eV. Dispozitivul experimental utilizat de Mössbauer este reprezentat schematic în figura 1.6. Fotonii emişi de sursa mobilă S trec prin absorbantul A, care conţine nuclee de ^{191}Ir, şi cad pe detectorul de fotoni D.

Atît sursa, cît şi absorbantul au fost menţinute la 88 K. Sursa a fost montată pe un disc rotitor, astfel încît s-a putut controla viteza relativă a sursei şi absorbantului.

În figura 1.7 este reprezentată variaţia absorbţiei în funcţie de viteza de rotire a discului. Curba experimentală poate fi descrisă de o curbă de tip Breit-Wigner cu o lărgime de $(9{,}2 \pm 1{,}2) \cdot 10^{-6}$ eV. Aceasta

este tocmai dublul lărgimii naturale a nivelului de 129 keV, factorul 2 apărînd din cauză că absorbţia rezultată este produsul unui spectru de emisie şi unul de absorbţie, fiecare avînd o lărgime γ. Se observă din

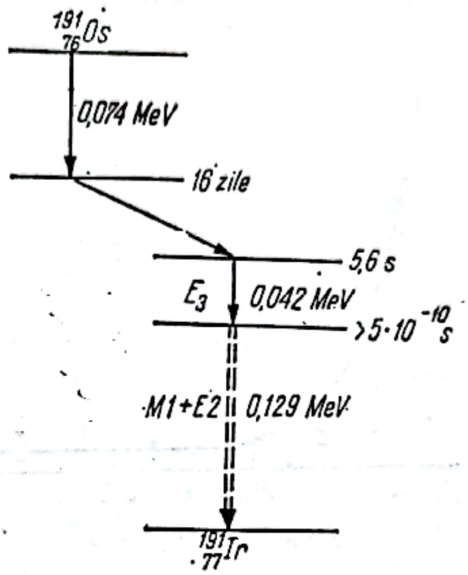


Fig. 1.5. — Schema de dezintegrare a izotopului ^{191}Os.

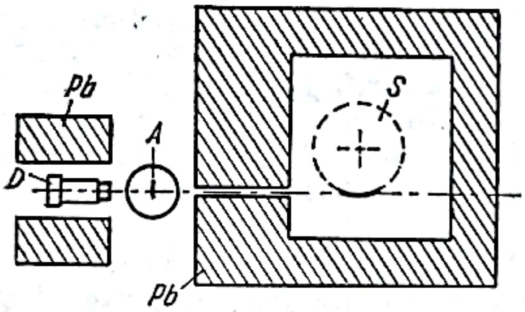


Fig. 1.6. — Dispozitivul experimental utilizat de Mössbauer. *D* — detector, *A* — absorbant, *S* — sursă.

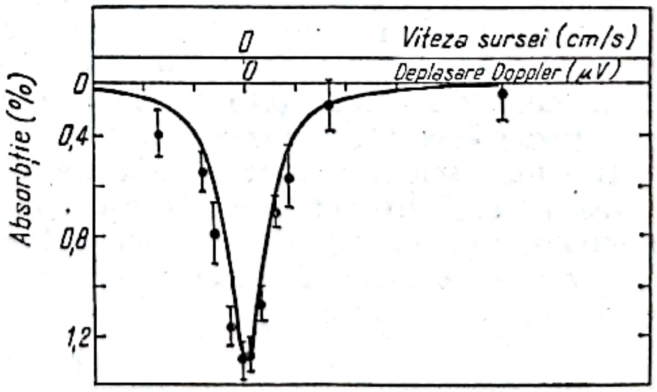


Fig. 1.7. — Intensitatea relativă a radiaţiei gama de 129 keV transmisă de absorbantul de iridiu în funcţie de viteza sursei [5].

această figură că variaţii foarte mici ale vitezei sursei pot anula absorbţia de rezonanţă.

Un alt rezultat important obţinut de Mössbauer este aşa-numitul „efect de temperatură". Menţinînd sursa şi absorbantul în repaus, ultimul

fiind menţinut la 88 K, el a modificat temperatura sursei pînă la temperatura camerei şi a măsurat transmisia prin absorbant. În figura 1.8 este dată secţiunea eficace de absorbţie per nucleul de ^{191}Ir în funcţie de temperatura sursei. S-a obţinut astfel un rezultat neaşteptat, şi anume

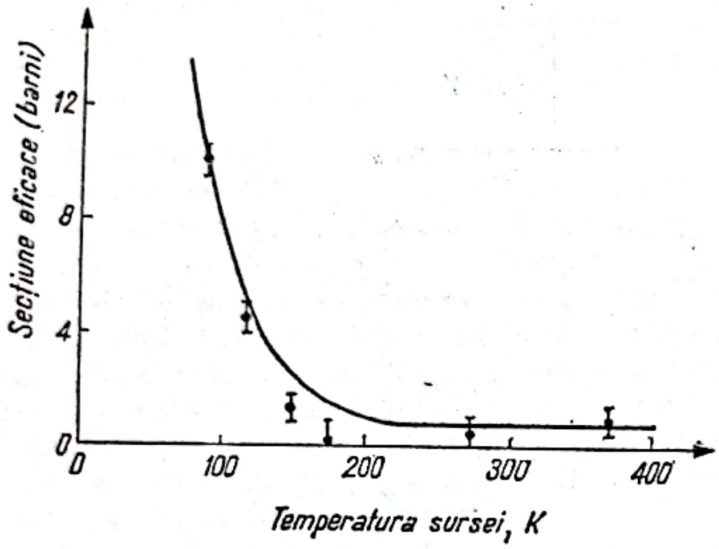


Fig. 1.8. — Secţiunea eficace de absorbţie per nucleu de Ir în funcţie de temperatura sursei [1].

că secţiunea eficace creşte odată cu scăderea temperaturii, rezultat care contrazice previziunile clasice conforme cu relaţia (1.18).

Interpretarea rezultatelor de mai sus a fost dată în 1958, într-un articol publicat de Mössbauer în „Zeitschrift für Physik" [1], care marchează începutul cercetărilor de efect Mössbauer. Marele merit al lui Mössbauer a fost acela de a analiza corect acest fenomen, plecînd de la teoria lui Lamb [6] pentru captura de rezonanţă a neutronilor termici, publicată în 1939.

În absenţa pierderii de energie prin recul, liniile de emisie şi de absorbţie nu mai sînt deplasate şi suprapunerea lor perfectă provoacă un efect de rezonanţă mare. Dar acest lucru înseamnă că are loc un fenomen de transfer de moment, care nu este însoţit de un transfer de energie. Trebuie să menţionăm că astfel de fenomene au fost deja cunoscute în alte domenii ale fizicii înainte de descoperirea lui Mössbauer. Astfel este cazul difuziei coerente a razelor X.

Într-un fascicul de raze X difuzate, o fracţiune a intensităţii totale va avea aceeaşi frecvenţă ca şi radiaţia incidentă. Această fracţiune este cunoscută sub numele de factor Debye-Waller. Mai amintim de asemenea difuzia coerentă a neutronilor termici în cristale, unde are loc un fenomen asemănător.

1.4. TRANZIŢII GAMA FĂRĂ RECUL. NATURA CUANTICĂ A EFECTULUI MÖSSBAUER

După cum am văzut anterior, energia de recul E_R depinde de masa nucleului emiţător. În principiu, energia de recul ar putea fi oricît micşo-

rată dacă s-ar fixa rigid nucleul emiţător într-o masă infinit de mare. Dacă presupunem că am reuşit acest lucru, avem pentru energia de recul

$$E_R = \frac{E^2}{2M_{ef}c^2}, \tag{1.20}$$

şi, dacă masa efectivă este suficient de mare, putem realiza $E_R \ll \gamma$, fiind îndeplinită condiţia de rezonanţă.

Efectul Mössbauer constă deci în realizarea unui proces rezonant de emisie, de absorbţie sau de împrăştiere a fotonilor gama care se produce prin evitarea preluării reculului de către nucleele implicate în proces. Această evitare a preluării reculului se poate face prin rigidizarea nucleelor într-o stare de agregare densă, de exemplu într-o reţea cristalină.

Evitarea preluării reculului nu poate fi explicată prin mecanica clasică, întrucît procesele gama sînt întotdeauna însoţite de apariţia unui impuls şi a unei energii de recul, cantităţi care nu pot dispărea, ci sînt supuse legilor de conservare. Aceste mărimi, avînd o natură cuantică, se transmit în întregime cristalului fie direct, fie indirect.

Vom arăta că la emisia unei cuante gama de către un nucleu al cristalului impulsul de recul este preluat în mod direct de întregul cristal, fără ca o cantitate semnificativă de energie să însoţească mişcarea centrului de masă a cristalului, pe cînd energia de recul este preluată în mod indirect de către ansamblul de oscilatori ai reţelei, fără a avea loc un transfer de impuls corespunzător către oscilatori.

Să notăm cu $|\psi_i>$ starea iniţială a sistemului care depinde de coordonatele centrului de masă $\boldsymbol{X}_{CM}$ şi de poziţiile relative $\Delta\boldsymbol{R}^{(sl)}$ ale nucleelor individuale ($\boldsymbol{R}^{(sl)}$ fiind vectorul de poziţie al nucleului s din celula l faţă de centrul de masă) şi cu $\boldsymbol{p}_{CM}$ impulsul centrului de masă al cristalului. Înainte de emisia unui foton gama avem

$$\langle\psi_i|\boldsymbol{p}|\psi_i\rangle = \langle\psi_i|\boldsymbol{p}_{CM}|\psi_i\rangle + \langle\psi_i|\sum_{sl}\boldsymbol{p}^{(sl)}|\psi_i\rangle\,. \tag{1.21}$$

Întrucît al doilea termen reprezintă valoarea medie a impulsului intern total, care este zero, rezultă că în starea iniţială valoarea medie a impulsului cristalului este tocmai valoarea medie a impulsului centrului său de masă. După emisie, ţinînd cont de conservarea impulsului şi de condiţia ca probabilitatea de emisie să fie invariabilă în raport cu mişcarea (nerelativistă) a sistemului în care se face observaţia, funcţia de undă a stării finale se poate scrie

$$|\psi_F\rangle = |e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{x}}\psi_i\rangle, \tag{1.22}$$

unde k este vectorul de undă al fotonului γ, iar $x = \sum_{sl} \Delta R^{(sl)}$. Valoarea medie a impulsului cristalului după emisia gama va fi deci

$$\langle \psi_F | p | \psi_F \rangle = \langle e^{-ikx} \psi_i | p | \psi_i e^{-ikx} \rangle = \langle \psi_i | p_{CM} | \psi_i \rangle - \hbar k. \tag{1.23}$$

Prin urmare, după emisia unui foton gama, centrul de masă al cristalului preia un impuls egal şi de sens contrar impulsului fotonului.

Transferului de impuls către centrul de masă la emisia (sau absorbţia) unei cuante gama îi corespunde în acelaşi timp un transfer de energie sub forma energiei de translaţie a solidului. Datorită masei foarte mari a acestuia $\sum M_s$ faţă de masa M_s a unui nucleu, energia comunicată centrului de masă este neglijabilă şi, prin urmare, energia de recul va fi transmisă reţelei aproape în întregime sub formă de energie internă. Variaţia de energie internă se poate deci scrie ca diferenţa dintre variaţia de energie totală transmisă la recul şi variaţia de energie corespunzătoare centrului de masă al solidului

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E - \Delta E_{CM} = \frac{(p^{(sl)} - \hbar k)^2}{2M_s} - \frac{(p_{CM} - \hbar k)^2}{2\sum M_s} + \frac{p_{CM}^2}{2\sum M_s} \approx \frac{(\hbar k)^2}{2M_s} - p^{(sl)} \frac{\hbar k}{M_s}. \tag{1.24}$$

Prin urmare, modificarea energiei interne a cristalului, adică în principal a stării sale de oscilaţie, depinde de valoarea impulsului fotonului emis (sau absorbit), respectiv de impulsul de recul al nucleului.

În raţionamentul cuantic, evitarea preluării energiei de recul de către sistemul implicat în reţea devine posibilă: privit ca un sistem cuantic, ansamblul de oscilatori ai reţelei are un spectru energetic discret şi e capabil să preia energia de recul numai în cazul în care aceasta este suficient de mare pentru a determina reţeaua să treacă dintr-o stare energetică în alta. În cazul unei energii de recul care nu poate modifica starea de vibraţie a reţelei, situaţia apare ca şi cum nu s-ar fi transmis nici o energie de recul în urma procesului gama. Se poate atunci vorbi de un proces gama „fără recul" (eveniment Mössbauer). Lipkin [7] a făcut pentru prima dată o demonstraţie cuantică a faptului că energia de recul este preluată de către reţea. Presupunînd că forţele interatomice din cristal depind numai de poziţiile atomilor şi nu şi de vitezele lor, el a arătat că energia medie transferată reţelei într-o emisie gama este tocmai energia pe care ar avea-o un nucleu individual dacă ar fi liber să reculeze. Ca o consecinţă a acestei teoreme, avînd în vedere că în procesele fără recul nu are loc nici un transfer de energie, trebuie să existe nuclee care primesc o cantitate de energie de recul mai mare decît în cazul nucleului liber pentru a se putea realiza valoarea medie.

Scanned with OKEN Scanner

Luînd drept parametru energia medie de recul, vom considera două cazuri-limită care prezintă interes în ceea ce priveşte procesele de excitare fononică ale reţelei cristaline:

1. energia medie de recul $\langle E_R \rangle$ este mai mare decît energia caracteristică a vibraţiilor reţelei, dar mai mică decît energia de deplasare. În acest caz, atomul va disipa energia de recul, încălzind reţeaua. Prin urmare, tranziţiile nucleare vor fi însoţite în cea mai mare parte de tranziţii fononice simultane;

2. energia medie de recul $\langle E_R \rangle$ este mai mică decît energia fononică. Pentru fixarea ideilor să considerăm un solid Einstein caracterizat prin $3N$ moduri de vibraţie cu frecvenţa ω. În acest caz, tranziţiile nucleare vor fi doar foarte rar asociate cu tranziţii fononice simultane, ceea ce conduce la o probabilitate mare pentru tranziţiile fără recul. Tocmai acest efect este responsabil pentru creşterea neaşteptată a difuziei razelor gama la temperaturi scăzute, observată de către Mössbauer. În figura 1.9 este ilustrată fracţiunea fără recul în modelul Einstein. Fracţiunea f a dezintegrărilor nu produce nici o schimbare în starea cuantică a reţelei. În cazurile $1-f$ se transferă o energie $\hbar\omega$. Procesele bi- şi multifononice pot fi neglijate.

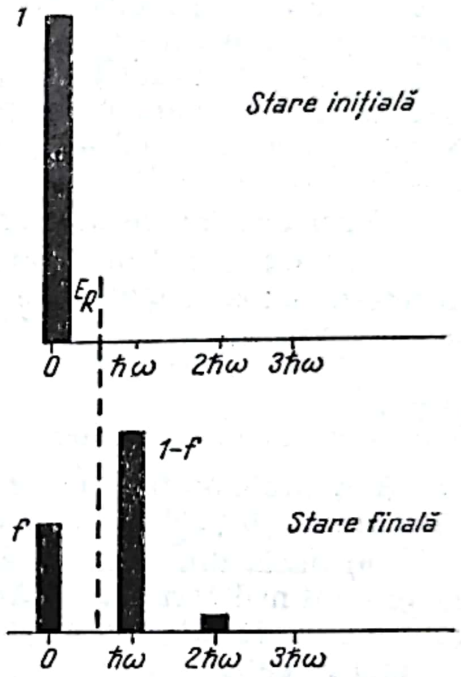


Fig. 1.9. — Fracţiunea de recul în modelul Einstein.

Aceste consideraţii calitative se aplică de asemenea şi în cazul unui cristal real dacă se înlocuieşte ω cu o frecvenţă caracteristică a spectrului de vibraţie a cristalului, de obicei de ordinul $k_B\,\theta_D/\hbar$, unde θ_D este temperatura Debye.

Din cele de mai sus rezultă că efectul Mössbauer are o natură cuantică şi poate fi explicat corect numai dacă se ţine cont de cuantificarea vibraţiilor atomilor reţelei cristaline.

Într-adevăr, în conformitate cu mecanica clasică, dacă se consideră că impulsul de recul $\boldsymbol{p} = -\hbar\boldsymbol{k}$ are o valoare complet determinată în fiecare moment de timp, putînd fi în principiu măsurat oricît de precis, atunci în fiecare act de emisie se va transfera cristalului o energie bine determinată, dacă se exclude cazul particular cînd reculul este compensat prin efect Doppler. Această neconcordanţă cu efectul emisiei fără recul arată că reprezentarea clasică, care nu impune nici o limitare a preciziei determinării simultane a timpului şi a impulsului, nu este aplicabilă în cazul dat. După cum se arată însă în mecanica cuantică, principiul

nedeterminării nu permite determinarea impulsului nucleului emiţător în momentul emisiei, cu precizia $\Delta p^{(sl)}$, necesară pentru observarea procesului fără recul. Această precizie trebuie să corespundă preciziei de determinare a energiei, care, pentru procesul fără recul, este dictată de lărgimea naturală γ a liniei. De aceea trebuie să se satisfacă condiţia $|\Delta p^{(sl)}|^2/M_s \leqslant \gamma$. De exemplu, pentru lărgimea $\gamma \approx 10^{-8}$ eV se obţine $|\Delta p^{(sl)}| \approx 10^{-22}$ g.cm/s. Însă nedeterminarea impulsului iniţial al nucleului emiţător, care vibrează în cristal într-un domeniu a limitat (a fiind de ordinul distanţei interatomice), $|\Delta p^{(sl)}| \approx \hbar/a \approx 10^{-19}$ g.cm/s, este mult mai mare decît precizia necesară de măsurare a impulsului. Nedeterminarea impulsului iniţial duce la o mare nedeterminare a energiei transmise reţelei într-un act de emisie.

Prin urmare, se disting două cazuri posibile:

a) cînd impulsul fotonului emis, $p = -\hbar k$, depăşeşte în mărime nedeterminarea $|\Delta p^{(sl)}|$ care există în impulsul nucleului aflat în vibraţie în jurul poziţiei lui de echilibru,

$$|\hbar k| > |\Delta p^{(sl)}|, \tag{1.25}$$

există o probabilitate mare de a se transfera energia de recul reţelei, prin urmare o probabilitate mare pentru a se produce tranziţii fononice;

b) dacă, din contra, valoarea impulsului $|\hbar k|$ a fotonului emis este de ordinul nedeterminării $|\Delta p^{(sl)}|$ sau mai mică, probabilitatea de a putea face distincţie între starea de vibraţie a reţelei înainte şi după procesul de emisie gama este foarte mică. Prin urmare, dacă

$$|\hbar k| \leqslant |\Delta p^{(sl)}|, \tag{1.26}$$

există o probabilitate mică de transfer a energiei de recul către reţea, fiind, în schimb, favorizate procesele gama „fără recul". Noţiunea „fără recul" se referă la faptul că cristalul nu sesizează efectul reculului. Pentru un solid, modificarea stării de vibraţie înseamnă tranziţii fononice, de aceea probabilitatea la care ne referim reprezintă tranziţii fononice nule sau zerofononice.

Mai remarcăm aici că termenul Doppler din expresia (1.24) dispare tot ca un efect al rigidizării nucleului. Astfel nucleul aflat într-o stare de agregare densă, spre deosebire de cel liber, are o mişcare vibratorie în jurul poziţiei de echilibru schimbîndu-şi sensul vitezei v de foarte multe ori în timpul vieţii sale pe starea excitată. Tranziţia gama surprinde o valoare medie a impulsului său, iar efectul Doppler mediu este neglijabil (practic zero) faţă de efectul Doppler instantaneu. Anularea efectului Doppler este dictată deci de condiţia

$$\tau \gg \frac{1}{\Omega}, \tag{1.27}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde Ω este frecvenţa de vibraţie a nucleelor din sistemul rigid, iar τ timpul de viaţă a stării excitate. Relaţia (1.27) se mai poate scrie sub forma

$$\gamma \ll \hbar\Omega, \tag{1.28}$$

unde γ este lărgimea stării excitate ($\tau\gamma = \hbar$).

În concluzie, reţinem că pentru a se îndeplini un proces rezonant Mössbauer, adică pentru ca radiaţia gama implicată să apară ca o radiaţie monocromatică, de energie egală cu distanţa energetică dintre nivelele nucleare care intervin în proces, este necesar să se îndeplinească atît condiţia (1.26), care cere ca reţeaua să rămînă neexcitată, cît şi condiţia (1.28), de anulare a efectului Doppler.

1.5. INTERPRETAREA CLASICĂ A FRACŢIUNII MÖSSBAUER FĂRĂ RECUL

Deşi emisia gama fără recul este un fenomen cuantic, analogia strînsă dintre difuzia razelor X şi procesele gama fără recul au sugerat o interpretare clasică a efectului Mössbauer în termenii teoriei electrodinamicii clasice. O astfel de interpretare clasică, dată de Shapiro [8], permite evidenţierea unor analogii interesante.

Conform reprezentării clasice, la temperatura de 0 K, nucleul este absolut nemişcat în cristal şi starea sa excitată poate fi considerată ca o sursă de radiaţie a unei unde electromagnetice amortizate cu o distribuţie spectrală de formă lorentziană cu centrul la frecvenţa ω_0. Potenţialul vector al unei unde electromagnetice emisă de un oscilator de frecvenţă constantă ω_0 se poate scrie

$$\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{A}_0 \, e^{i\omega_0 t}, \quad |\boldsymbol{A}_0|^2 = 1. \tag{1.29}$$

În prezenţa vibraţiilor termice ale reţelei, frecvenţa radiaţiei emise se modifică datorită efectului Doppler. Dacă notăm cu v viteza de mişcare a atomului emiţător în direcţia X şi presupunem pentru simplitate că această viteză este mică în comparaţie cu viteza luminii c, frecvenţa undei emise din cauza efectului Doppler va fi

$$\omega(t') = \omega_0 \left[1 + \frac{v(t')}{c}\right] \tag{1.30}$$

şi expresia potenţialului vector are forma

$$\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{A}_0 \exp\left[i \int_0^t \omega(t')\, dt'\right]. \tag{1.31}$$

Efectuînd integrarea, obţinem

$$\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{A}_0 \exp i\omega_0 t \exp i\, k x(t), \tag{1.32}$$

unde $x(t)$ este deplasarea atomului din poziţia de echilibru, iar $\boldsymbol{k}$ este vectorul de undă. Dacă oscilatorul are o mişcare armonică cu frecvenţa Ω şi amplitudinea x_0, adică

$$x(t) = x_0 \sin \Omega t, \tag{1.33}$$

atunci

$$\boldsymbol{A}(t) = \boldsymbol{A}_0 \exp\ i\omega_0 t \exp\ i(k x_0 \sin \Omega t)\text{-} \tag{1.34}$$

Astfel de expresii sînt bine cunoscute din teoria modulaţiei de frecvenţă la transmisiile radio. Spectrul care iniţial conţinea doar frecvenţa purtătoare ω_0, se despică în linii de frecvenţe ω_0, $\omega_0 \pm \Omega$, $\omega_0 \pm 2\Omega, \ldots$ Această despicare se deduce folosind expresia

$$e^{iy \sin \theta} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(y)\, e^{in\theta}.$$

Înlocuind această dezvoltare în (1.34), aceasta se poate scrie sub forma

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A} &= \boldsymbol{A}_0 \exp i\,\omega_0 t \exp (i\, k x_0 \sin \Omega t) = \\ &= \boldsymbol{A}_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(k x_0) \exp i(\omega_0 + n\Omega)\, t. \end{aligned} \tag{1.35}$$

Ecuaţia (1.35) descrie o undă electromagnetică formată dintr-o suprapunere de unde parţiale cu frecvenţele ω_0, $\omega_0 \pm \Omega$, $\omega_0 \pm 2\Omega$, ... Amplitudinea fiecărei unde este dată de funcţia Bessel $J_n(kx_0)$. Linia nedeplasată $J_0(kx_0)$ poate fi identificată cu linia Mössbauer. Intensitatea este dată de

$$f = |A_{n=0}|^2 = J_0^2(k x_0). \tag{1.36}$$

Întrucît A_0 este normat, J_0 dă direct probabilitatea de emisie a componentei nedeplasate.

Pînă acum s-a presupus că unda emisă este modulată numai cu o singură frecvenţă Ω. Aplicat la solide, acest lucru corespunde unui model Einstein, despre care am amintit anterior. Pentru un solid real, frecvenţa ω_0 şi amplitudinea de vibraţie x trebuie înlocuite printr-o sumă de frecvenţe Ω_m şi amplitudini x_m.

Scanned with OKEN Scanner

De aceea intensitatea se poate scrie sub forma

$$f = \prod_{m=1}^{3N} J_0^2(kx_m). \tag{1.37}$$

Numărul $3N$ de frecvenţe proprii într-un solid este extrem de mare. Fiecare dintre factorii J_0^2 din ecuaţia de mai sus diferă numai puţin de unitate, întrucît amplitudinea maximă x_m a fiecărei componente individuale este extrem de mică. De aceea poate fi dezvoltat în serie

$$J_0(kx_m) = 1 - \frac{1}{4}(kx_m)^2 + \ldots$$

şi avem

$$\ln f \cong -2 \sum_m \frac{1}{4}(k^2 x_m^2).$$

Introducînd abaterea pătratică medie a deplasării nucleului de la poziţia sa de echilibru:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_m x_m^2, \tag{1.38}$$

rezultă

$$\ln f \cong -k^2 \langle x^2 \rangle, \tag{1.39}$$

care devine o expresie exactă pentru un număr infinit de oscilatori:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}, \tag{1.40}$$

şi care reprezintă factorul Debye-Waller, cunoscut din experienţele de difuzie a razelor X.

Această ecuaţie poate primi o interpretare simplă. Unda electromagnetică emisă continuu vine dintr-o regiune a cărei dimensiune liniară este caracterizată prin $\langle x^2 \rangle^{1/2}$. Dacă această dimensiune depăşeşte lungimea de undă λ, diferitele părţi ale trenului de undă emise din diferite puncte în această regiune interferează distructiv şi fracţiunea f de fotoni emişi fără pierdere de energie descreşte rapid.

Trenul de undă descris de ecuaţia (1.31) este infinit de lung şi linia corespunzătoare este infinit de îngustă. Pentru trenuri de undă finite, linia devine mai largă. Linia Mössbauer este clar definită numai dacă

Scanned with OKEN Scanner

lărgimea γ este mai mică decît separarea de la primul satelit, adică dacă

$$\gamma < \hbar\Omega \quad \text{sau} \quad \Omega > \frac{\gamma}{\hbar} = \frac{1}{\tau}. \tag{1.41}$$

De aceea durata de viaţă nucleară τ trebuie să fie mai mare decît timpul caracteristic al vibraţiei reţelei $\frac{1}{\Omega}$. În figura 1.10 este repre-

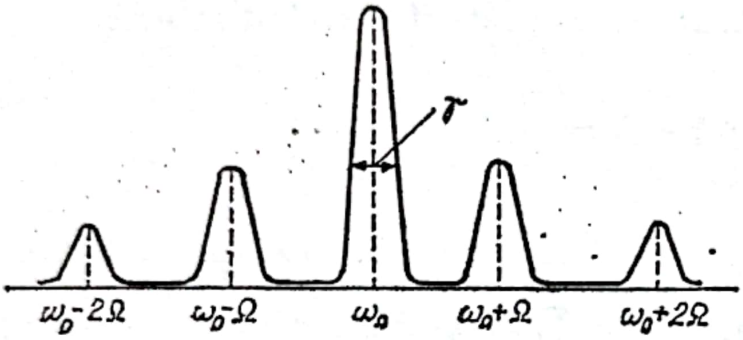


Fig. 1.10. — Spectrul unei unde electromagnetice clasice emisă de un solid Einstein.

zentat spectrul unei unde electromagnetice clasice, emisă de un solid Einstein. Ea se bazează pe supoziţia că nu există interacţiune între diferiţi oscilatori.

Într-un solid real, numai linia nedeplasată prezintă lărgimea naturală γ: sateliţii se suprapun unii peste alţii şi dau un continuu.

Din analiza ecuaţiei (1.40) pot fi trase o serie de concluzii. Vom considera cîteva dintre acestea.

1. Pentru a obţine o valoare mare pentru f, aproape de unitate, este necesar să fie îndeplinită inegalitatea $k^2 \langle x^2 \rangle \ll 1$, ceea ce înseamnă că deplasarea pătratică medie a nucleului trebuie să fie mică în comparaţie cu lungimea de undă a cuantei gama emise. Explicaţia acestei cerinţe este simplă. Dacă perioada de mişcare a atomului în reţea este scurtă în comparaţie cu timpul asociat cu emisia cuantei gama şi dacă amplitudinea sa este comparabilă cu lungimea undei emise, faza acesteia va fi modulată de mişcarea atomului emiţător. O astfel de fază modulată nu mai este monocromatică şi deci nucleul absorbant nu este excitat din cauză că excitarea trenului de undă nu este coerentă. Dependenţa exponenţială de k^2 impune o limită practică superioară în jur de 150 keV pentru energiile gama pentru care se poate observa efectul Mössbauer.

2. Dacă $\langle x^2 \rangle$ nu este limitat, fracţiunea de recul se anulează. Rezultă deci că $\langle x^2 \rangle$ trebuie să rămînă mărginit în timp, adică nucleul trebuie să fie legat. Nu se va obţine un efect în lichide sau în gaze, unde nucleul difuzează în timp.

3. Ecuaţia (1.40) nu pretinde existenţa unei structuri cristaline pentru a avea loc emisia fără recul. Acest lucru a fost dovedit experimental prin observarea efectului Mössbauer în substanţe necristaline, ca, de exemplu, sticle şi polimeri.

Scanned with OKEN Scanner

4. În cazul unui solid în care forţele de legătură sînt anizotrope, rezultă că amplitudinea mişcării va fi mai mare în direcţia în care legătura este cea mai slabă. În consecinţă, şi fracţiunea fără recul va fi mai mică în direcţia în care forţele de legătură sînt mai slabe.

Se mai pot obţine şi alte concluzii din dependenţa de temperatură a factorului Debye-Waller. Pentru a găsi însă expresia acestei dependenţe este necesar să se facă ipoteze suplimentare asupra modelului de solid ales, ţinînd cont de proprietăţile de vibraţie ale reţelei. Este necesară cunoaşterea detaliată a distribuţiei de frecvenţă a oscilatorilor ce alcătuiesc reţeaua cristalină pentru a deduce relaţii adecvate pentru fracţiunea fără recul.

1.6. FRACŢIUNEA MÖSSBAUER FĂRĂ RECUL PENTRU UNELE MODELE SIMPLE DE REŢEA

Să considerăm un cristal format din $3N$ oscilatori identici de frecvenţă ω_α. Energia asociată fiecărui oscilator este

$$\left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha, \tag{1.42}$$

unde $\bar{n}_\alpha$ este dat de formula lui Planck:

$$\bar{n}_\alpha = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{kT}\right) - 1\right]^{-1}. \tag{1.43}$$

Contribuţia oscilatorului α la energia cristalului este

$$NM\omega_\alpha^2 \langle u_\alpha^2 \rangle = \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha, \tag{1.44}$$

unde u_α reprezintă deplasarea oscilatorului α. Împărţind cu $NM\omega_\alpha^2$ şi însumînd în raport cu α, obţinem pentru deplasarea pătratică medie $\langle u^2 \rangle$ expresia

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \sum_\alpha \frac{1}{\omega_\alpha}\left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right). \tag{1.45}$$

Vom înlocui în această expresie sumarea prin integrare, introducînd densitatea $\rho(\omega)$ a stărilor de vibraţie:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{NM} \int_0^{\omega_{max}} \frac{1}{\omega}\left[\bar{n}_\alpha(\omega) + \frac{1}{2}\right]\rho(\omega)\, d\omega, \tag{1.46}$$

care, ţinînd cont de (1.40) şi de relaţia

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle, \tag{1.47}$$

ne conduce la următoarea expresie pentru factorul Debye-Waller :

$$f = \exp\left\{ -\frac{2E_R}{3N\hbar} \int_0^{\omega_{max}} \frac{1}{\omega} \left[\bar{n}_\alpha(\omega) + \frac{1}{2} \right] \rho(\omega)\, d\omega \right\} \tag{1.48}$$

sau, sub forma echivalentă,

$$f = \exp\left\{ -\frac{E_R}{3N\hbar} \int_0^{\omega_{max}} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \frac{\rho(\omega)}{\omega}\, d\omega, \right. \tag{1.49}$$

unde ω_{max} este frecvenţa maximă, iar $\rho(\omega)$ este normat :

$$\int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega)\, d\omega = 3N. \tag{1.50}$$

Vom explicita acum funcţia $\rho(\omega)$ pentru două modele simple de reţea.

a) *Modelul Einstein.* Există o serie de cazuri cînd modurile de vibraţie ale unui solid pot fi aproximate printr-un număr de oscilatori Einstein de o singură frecvenţă. Ca exemplu pot servi cristalele moleculare în care modurile optice de vibraţie corespund mişcărilor atomilor din interiorul unei molecule, iar modurile acustice corespund mişcărilor unităţilor moleculare. Majoritatea gradelor de libertate corespund modurilor optice de vibraţie care pot fi aproximate prin oscilatori Einstein. De asemenea modurile localizate sau modurile rezonante care apar la introducerea unor atomi impuritate într-o reţea-gazdă pot fi bine aproximate printr-un model Einstein.

În modelul Einstein, funcţia de distribuţie este de forma

$$\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E), \tag{1.51}$$

unde $\hbar\omega_E = k_B\theta_E$, θ_E fiind temperatura caracteristică pentru oscilatorul Einstein. Introducînd (1.51) în (1.49) şi integrînd, obţinem

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k_B\theta_E} \operatorname{cth}\left(\frac{\theta_E}{2T} \right) \right]. \tag{1.52}$$

Această formulă primeşte o formă mai simplă pentru valori extreme ale temperaturii :

$$f = \exp\left\{-\frac{E_R}{k_B\theta_E}\left[1 + 2\exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)\right]\right\}; \quad \frac{T}{\theta_E} < \frac{1}{5}, \tag{1.53}$$

$$f = \exp\left\{-\frac{E_R}{k_B\theta_E}\left[\frac{2T}{\theta_E} + \frac{\theta_E}{6T}\right]\right\}; \quad \frac{T}{\theta_E} \gg 1. \tag{1.54}$$

b) *Modelul Debye.* În acest model, foarte adesea utilizat, spectrul de frecvenţă fononic este continuu, densitatea de stări fiind dată de

$$\rho(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2; \quad \omega < \omega_D,$$

$$\rho(\omega) = 0; \quad \omega > \omega_D, \tag{1.55}$$

unde ω_D este frecvenţa maximă pentru care

$$\hbar\omega_D = k_B\theta_D, \tag{1.56}$$

iar θ_D temperatura caracteristică Debye. Înlocuind (1.55) în relaţia (1.48), obţinem

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\left[1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\int_0^{\theta_D/T}\frac{x\,dx}{e^x - 1}\right]\right\}, \tag{1.57}$$

unde s-a făcut substituţia $x = \dfrac{\hbar\omega}{kT}$. Integrala care apare în (1.57) este tabelată în anexa I [9]. O aproximaţie bună a formulei (1.57) se obţine pentru cazul $\dfrac{\theta_D}{T} \gg 1$, adică la temperaturi foarte joase, cînd pentru limita superioară a integralei se poate pune infinit şi

$$\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}, \tag{1.58}$$

astfel încît obţinem

$$f \cong \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\left[1 + \frac{2\pi^2}{3}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\right]\right\}. \tag{1.59}$$

Scanned with OKEN Scanner

Într-o aproximaţie mai grosolană pentru limita $T \to 0\ K$, (1.59) se scrie sub forma

$$f \cong \exp\left[-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\right]; \tag{1.60}$$

Comparînd ecuaţia (1.59) cu (1.53), se poate observa că pentru aceeaşi frecvenţă caracteristică ($\omega_E = \omega_D$) modelul Einstein dă o valoare mai mare pentru factorul Debye-Waller. În cazul cristalelor reale, prezenţa modurilor acustice sau a efectelor de relaxare poate însă reduce valoarea lui f.

Din analiza relaţiei (1.59) se desprind următoarele concluzii :

1) fracţiunea Mössbauer fără recul creşte pe măsură ce temperatura scade. Această dependenţă de temperatură a lui f este în concordanţă cu rezultatele experimentelor lui Mössbauer;

2) cu cît este mai mare temperatura Debye θ_D a unui solid şi mai mică energia de recul E_R, cu atît este mai mare fracţiunea Mössbauer fără recul.

În scopul de a efectua experienţe Mössbauer clare este necesar ca fracţiunea Mössbauer fără recul să aibă o valoare suficient de mare. În tabela 1.1 redăm valorile lui f pentru cîteva nuclee mai des folosite în experienţe Mössbauer la trei valori ale temperaturilor.

Tabela 1.1

Fracţiunea fără recul f pentru cîteva nuclee Mössbauer

Nucleu	300K	90K	4K
^{57}Fe	0,7	0,87	0,9
^{119}Sn	0,05	0,40	0,71
^{161}Dy	0,13	0,60	0,80
^{169}Tm	0,7	0,9	0,95
^{197}Au	$<10^{-4}$	0,03	0,20

1.7. APLICAŢIILE EFECTULUI MÖSSBAUER

Cele mai multe aplicaţii ale metodei de rezonanţă nucleară gama de absorbţie sau de emisie se bazează pe faptul că această metodă face uz de linii gama care posedă o lărgime foarte apropiată de cea naturală. În rezoluţie, efectul Mössbauer întrece toate metodele spectrometrice cunoscute pînă în prezent, întrucît el poate să măsoare variaţii relative ale energiei mai mici decît γ/E, care, de exemplu, pentru cazul ^{57}Fe este de $3 \cdot 10^{-13}$. Lărgimile naturale ale liniilor gama asociate cu tranziţiile fără recul sînt în multe cazuri mai înguste decît despicările hiperfine

Scanned with OKEN Scanner

nucleare tipice. De aceea spectrul de rezonanţă gama fără recul prezintă în astfel de cazuri o structură hiperfină, a cărei cercetare constituie baza pentru majoritatea aplicaţiilor de efect Mössbauer. Prin urmare, aplicaţiile efectului Mössbauer rezidă în informaţiile care se pot obţine din măsurarea factorului Debye-Waller, informaţii ce se referă la vibraţia atomului emiţător şi cele care se obţin din analiza structurii hiperfine a spectrelor. Problema structurii hiperfine a spectrelor Mössbauer va fi discutată pe larg în capitolul IV. De asemenea factorul Debye-Waller va fi discutat în capitolul III, în legătură cu teoria cuantică a efectului Mössbauer .De aceea, neavînd încă elementele necesare, în cele ce urmează ne vom mărgini doar să trecem în revistă, fără a intra în detalii, multiplele aplicaţii pe care efectul Mössbauer le-a deschis în numeroase domenii ale fizicii, chimiei, biofizicii şi tehnicii.

a) Aplicaţii în fizica nucleară:

— determinarea timpului mediu de viaţă a stării excitate;

— determinarea momentelor magnetice nucleare a stării fundamentale şi excitate;

— determinarea momentelor cuadrupolare electrice a stării fundamentale şi excitate nucleare;

— determinarea relativă a variaţiei razei nucleare în starea excitată faţă de starea fundamentală.

b) Aplicaţii în fizica solidului:

— determinarea cîmpului magnetic hiperfin la nucleu;

— determinarea gradientului de cîmp electric creat de electronii atomului şi de vecinătatea sa;

— determinarea densităţii de sarcină electronică la nucleu;

— studiul proprietăţilor magnetice ale metalelor, compuşilor intermetalici, aliajelor, feritelor, feroelectricilor, al impurităţilor atomice în cristale etc.;

— studiul tranziţiilor de fază;

— studiul dinamicii reţelei cristaline;

— cercetarea defectelor de iradiere în solide;

— studiul fenomenelor de relaxare în cristale.

c) Aplicaţii în fizica generală şi în tehnică:

— verificarea echivalenţei dintre forţa inerţială şi forţa gravitaţională;

— punerea în evidenţă a deplasării termice spre roşu;

— confirmarea prevederilor teoriei lui Einstein prin demonstrarea creşterii energiei unei cuante gama care cade în cîmpul gravitaţional al Pămîntului;

— măsurători precise de viteze, deplasări, acceleraţii, presiuni înalte, temperaturi scăzute.

d) Aplicaţii în chimie, biologie şi biofizică:

— determinarea naturii legăturilor chimice;

— determinarea stării de valenţă a diferiţilor ioni;

— studiul polimerilor, substanţelor amorfe, sticlelor etc.;

Scanned with OKEN Scanner

— cinetica reacţiilor chimice;
— consecinţele chimice ale transformărilor nucleare;
— analize chimice;
— studiul hemoglobinei, enzimelor, acizilor nucleici, proteinelor etc.

Este foarte dificil să se enumere toate aplicaţiile şi posibilităţile de aplicare ale efectului Mössbauer, care au apărut pînă în prezent şi care sînt descrise în cîteva mii de articole originale. În capitolele VI—X se vor examina mai detaliat multiplele aplicaţii ale acestui efect. Este realmente dificil de a da un alt exemplu de un fenomen care să aibă o aplicaţie atît de universală ca efectul Mössbauer.

BIBLIOGRAFIE

1. R. L. Mössbauer, Z. Physik, **151**, 124 (1958).
2. R. W. Wood, *Physical Optics*, New York, McMillan, 1954.
3. K. G. Malmfors, *Resonant scattering of gama rays*, in *Beta and gama ray spectroscopy*, K. Siegbahn ed., Amsterdam, North-Holland, 1955.
4. F. R. Metzger, Progr. Nucl, Phys., **7**, 53 (1959).
5. R. L. Mössbauer, Z. Naturforsch, **14a**, 211 (1959).
6. W. E. Lamb, Phys. Rev., **55**, 190 (1939).
7. H. J. Lipkin, Ann of Phys., **9**, 332 (1960).
8. F. L. Shapiro, Uspechi Fiz. Nauk, **72**, 685 (1960).
9. A. Muir, Jr., *Tables and graphs for computing Debye-Waller factors in Mössbauer effect studies*. AI — 6699, 1962.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 2

METODE EXPERIMENTALE ÎN EFECTUL MÖSSBAUER

2.1. PRINCIPIUL DE MĂSURARE AL EFECTULUI MÖSSBAUER

După cum am menţionat în capitolul I, lărgimea naturală a liniei cuantelor gama emise fără recul este extrem de mică, de exemplu distribuţia spectrală a radiaţiei gama de 14,4 keV a ^{57}Fe este în jur de $5 \cdot 10^{-9}$ eV, ceea ce conduce la un raport γ/E_γ de ordinul a $3 \cdot 10^{-13}$. De aceea schimbări foarte mici ale energiei cuantelor gama emise sînt suficiente pentru a deranja condiţia de rezonanţă. Pentru a obţine modificări foarte mici ale energiei cuantelor gama în scopul realizării rezonanţei, Mössbauer a avut ideea de a folosi efectul Doppler. Referindu-ne la cazul de mai sus al ^{57}Fe, însemnează că mişcări Doppler cu viteze în domeniul zecimilor de mm/s pot schimba complet îndeplinirea condiţiilor de rezonanţă.

Există două aranjamente posibile de observare experimentală a efectului Mössbauer : tehnica absorbţiei de rezonanţă şi cea a împrăştierii de rezonanţă. În primul caz se observă transmisia radiaţiei gama printr-un absorbant, viteza relativă sursă-absorbant fiind schimbată într-un domeniu potrivit pentru a obţine efectul sub forma absorbţiei de rezonanţă.

Analog, împrăştierea de rezonanţă (sau reemisia) poate fi observată la diferite unghiuri de împrăştiere. În figura 2.1 este reprezentat aranjamentul experimental de transmisie şi de împrăştiere.

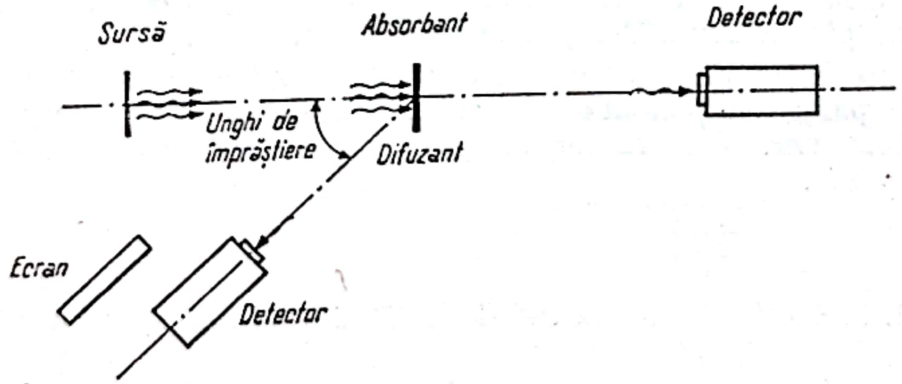


Fig. 2.1. — Aranjamentul experimental de transmisie şi de împrăştiere Mössbauer.

Pentru descrierea metodicii experimentale ne vom referi în cele ce urmează la observarea absorbţiei de rezonanţă, cazul împrăştierii fiind tratat separat în secţiunea 2.7 a acestui capitol. În principiu, măsurarea efectului Mössbauer se face în modul descris mai jos.

Un contor gama (care serveşte drept detector), de exemplu un cristal scintilator cu un fotomultiplicator, detectează cuantele gama emise de sursă care au trecut prin absorbant; acesta poate fi mişcat cu o viteză relativă $+v$, $-v$ faţă de sursă. Mişcarea absorbantului cu viteza v înseamnă variaţia energiei cuantei gama incidente în raportul $\Delta E/E = \pm v/c$, prin urmare, dacă ΔE este comparabil cu γ, are loc o schimbare a condiţiilor în care se petrece absorbţia.

Experimental se determină numărul de pulsuri în detector, N, în funcţie de viteza v, ridicîndu-se aşa-numitul spectru de viteză. Mişcarea relativă, sursă-absorbant realizează o baleiere a energiei cuantelor gama, explorîndu-se în acest fel spectrul de linii al absorbantului sau al sursei.

Echipamentul de bază pentru observarea efectului Mössbauer se compune, în esenţă, din următoarele: o sursă de radiaţii, un absorbant, un sistem care realizează mişcarea relativă dintre sursă şi absorbant şi un detector de radiaţie. Prin urmare, din punctul de vedere al metodicii experimentale, avem de-a face cu probleme tipice de măsurare a radiaţiei gama de joasă energie şi cu probleme de realizare a unor viteze cu o variaţie dată în timp.

După cum am văzut în capitolul I, descoperirea efectului Mössbauer s-a făcut pe nucleele de ^{191}Ir la cercetarea absorbţiei razelor gama de 129,6 keV. Cum energia de rezonanţă a cuantelor gama este mare, intensitatea liniei era mică şi de aceea absorbţia de rezonanţă a putut fi observată numai la temperaturi scăzute. În prezent se cunosc peste 40 de elemente Mössbauer şi peste 70 de izotopi Mössbauer, iar numărul tranziţiilor Mössbauer este aproape de 90. În anexa II sînt date o serie de caracteristici ale izotopilor Mössbauer cunoscuţi pînă în prezent. Dintre izotopii Mössbauer s-a dovedit că prezintă proprietăţi optime pentru aplicaţii izotopii ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{125}Te, ^{197}Au şi ^{121}Sb, precum şi o serie de izotopi ai pămînturilor rare, îndeosebi ^{161}Dy.

În secţiunile următoare vom trece în revistă cîteva probleme privind diferitele părţi componente ale echipamentului pentru observarea efectului Mössbauer. Vom începe cu problema surselor şi a detectorilor de radiaţii gama.

2.2. PREPARAREA ŞI CARACTERISTICILE SURSELOR DE RADIAŢII GAMA

Sursa Mössbauer este sistemul emiţător de radiaţii gama din care o fracţiune provine din procesele fără recul. Cele mai obişnuite surse conţin izotopi-părinte cu un timp de viaţă convenabil şi care prin dezintegrare radioactivă populează starea excitată ce conduce la tranziţia Mössbauer. Alte surse pot fi obţinute populînd nivelul Mössbauer prin emiterea unei cascade care urmează după o captură de neutroni sau printr-o excitaţie coulombiană a stării fundamentale a nucleului. Alege-

Scanned with OKEN Scanner

rea sursei este dictată de considerații privind timpul de viață al izotopului respectiv, de fracțiunea de dezintegrări care conduce la tranziția cerută, de ușurința de preparare și de problema care urmează a fi cercetată. Izotopii Mössbauer se obțin, în majoritatea cazurilor, prin reacții nucleare (prin iradiere cu neutroni sau cu particule încărcate).

Practic, întotdeauna este de dorit să existe o sursă cu o activitate specifică mare, cu o autoabsorbție minimă și cu dimensiuni geometrice mici. Densitatea minimă și activitatea necesară pentru efectuarea experimentelor depind de izotopul în chestiune și de scopul propus. De exemplu, pentru majoritatea cercetărilor cu radiația gama de 14,4 keV a ^{57}Co este suficient să avem o sursă cu o activitate de $\sim 1\ \mu$ curie/cm^2 ($\sim 0{,}1\ \mu g\ ^{57}Co$), dar pentru observarea deplasării relativiste a liniei γ este necesară o activitate de zece ori mai mare.

Uneori este necesar ca sursa și absorbantul să fie identice din punct de vedere chimic, în special cînd se analizează deplasări izomerice foarte mici sau cînd se fac determinări precise de amplitudine. De asemenea este necesar de multe ori ca sursa (absorbantul) să prezinte o singură linie, urmărindu-se efecte hiperfine în absorbant (sursă). În cele ce urmează vom trece în revistă mai pe larg problema obținerii de surse gama pentru unele nuclee utilizate mai des în practică: ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{197}Au, ^{125}Te, ^{121}Sb.

Surse gama pentru ^{57}Fe. Izotopul ^{57}Fe este cel mai utilizat în spectroscopia Mössbauer. În figura 2.2 este indicată schema de dezintegrare

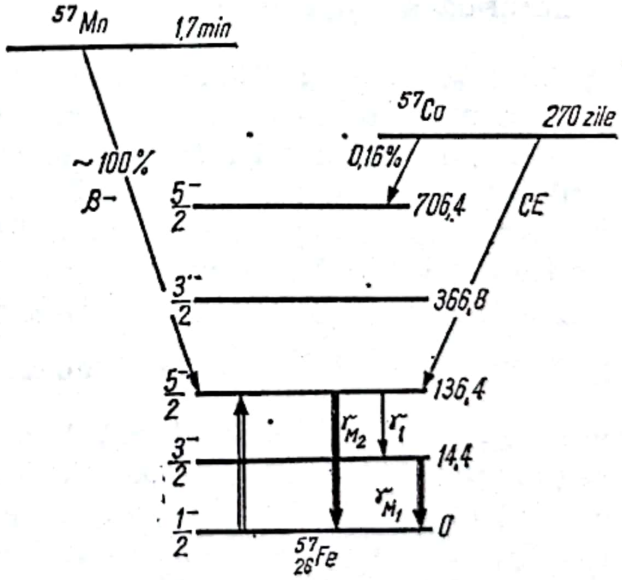


Fig. 2.2. — Schema de dezintegrare a izotopilor ^{57}Mn și ^{57}Co.

a izotopului ^{57}Mn și ^{57}Co care conduce la izotopul stabil ^{57}Fe, emițînd în prealabil radiația gama Mössbauer.

Se observă că, datorită timpului de înjumătățire mare, de 270 de zile, a ^{57}Co, este mai convenabil să se utilizeze drept izotop-părinte ^{57}Co decît ^{57}Mn. Linia Mössbauer apare ca urmare a tranziției de la starea

excitată cu energia de 14,4 keV cu spinul $\frac{3^-}{2}$ la starea fundamentală cu spinul $\frac{1^-}{2}$.

Izotopul ^{57}Co necesar pentru prepararea surselor se obţine cu ajutorul unor reacţii nucleare cu deuteroni, protoni şi particule alfa. Modul cel mai bun de obţinere a ^{57}Co necesar surselor Mössbauer îl constituie bombardarea nichelului cu protoni de energie în jur de 22 MeV, cînd se obţine cel mai mare randament al reacţiei şi apar cele mai puţine impurităţi de ^{56}Co şi ^{58}Co în comparaţie cu alte reacţii. Separarea ^{57}Co de alte impurităţi se face de obicei pe cale radiochimică.

Prepararea surselor gama se face prin depunerea electrolitică a ^{57}Co pe o foiţă metalică, iar apoi se produce o difuzie a izotopului prin încălzire. În literatură sînt descrise diferite modele de vane electrolitice utilizate în acest scop [1]—[4].

Pentru a obţine surse cu o singură linie este necesar ca materialul-suport să nu fie feromagnetic, pentru a evita despicarea magnetică a stărilor nucleare, şi de asemenea este necesar ca atomii de ^{57}Co să fie situaţi pe cît posibil într-o simetrie cubică, pentru a evita despicarea cuadrupolară a liniei.

Cea mai mare răspîndire au avut-o sursele de ^{57}Co în platină, paladiu, oţel inoxidabil, cupru şi crom, caracterizate printr-o valoare mare a efectului la temperatura camerei şi printr-o lărgime apropiată de cea naturală a liniei de rezonanţă.

Surse gama pentru ^{119}Sn. După izotopul ^{57}Fe, staniul este cel mai răspîndit ca utilizare în diferite aplicaţii practice. Acest lucru se datoreşte în special valorii mici a energiei cuantelor gama şi valorii mari a efectului la temperatura camerei. În figura 2.3 este indicată schema de dezintegrare a izotopilor de ^{119*}In, ^{119*}Sn şi ^{119}Sb, care conduce în final la tranziţia Mössbauer utilă.

Linia Mössbauer apare ca urmare a tranziţiei de la starea excitată de 23,8 keV cu spinul $\frac{3^+}{2}$ la starea fundamentală cu spinul $\frac{1^+}{2}$. Pentru obţinerea izomerului de viaţă lungă ^{119*}Sn se iradiază ţinta de staniu cu neutroni termici. După cum se ştie, staniul natural constă dintr-un amestec de izotopi din care o abundenţă relativă mare o prezintă izotopii ^{118}Sn (23,9%) şi ^{120}Sn (32,9%). În afară de aceştia, la iradiere se mai poate activa izotopul ^{112}Sn (1%) şi ^{124}Sn (6%), care prezintă secţiuni eficace mari faţă de neutronii termici [5]. De aceea este necesar ca ţinta să fie îmbogăţită în ^{118}Sn. Pentru diminuarea radiaţiei Röntgen caracteristice K_α a staniului, care are o energie foarte apropiată de cea a tranziţiei Mössbauer, se impune folosirea unor filtre de Pd care au limita de absorbţie K la 24,35 keV.

Scanned with OKEN Scanner

Drept surse gama pentru ^{119}Sn se folosesc diverşi compuşi ca bioxid de staniu (SnO_2), stanat de magneziu (Mg_2Sn), surse ceramice pe bază de staniu sau soluţii solide de staniu în matrici metalice.

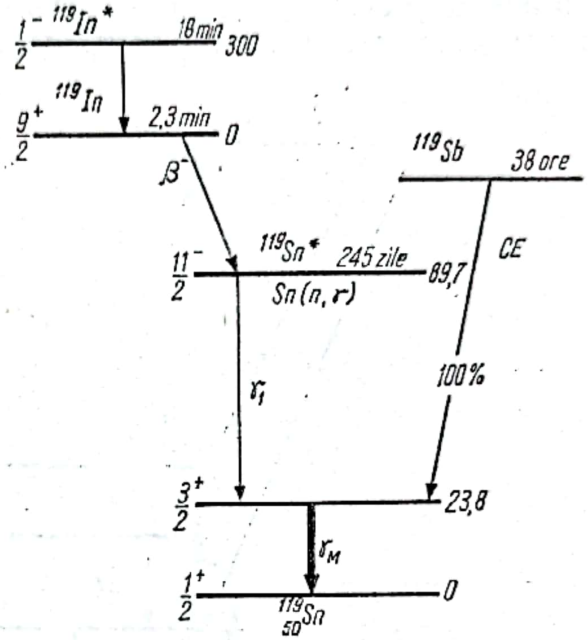


Fig. 2.3. — Schema de dezintegrare a izotopilor ^{119}In, ^{119}Sn şi ^{119}Sb.

Vom descrie mai întîi modul de preparare al sursei de SnO_2. Proba îmbogăţită în ^{118}Sn se iradiază cu neutroni termici pînă la activitatea dorită, se face o călire lentă (timp de 100—150 de ore) în aer la temperatura de 500—600°C, iar apoi praful radioactiv obţinut se mojarează şi se depune pe un suport cu ajutorul unui clei [6].

Sursa de Mg_2Sn se prepară simplu prin topirea amestecului de Mg—Sn la temperatura de 778°C în vid într-un creuzet de fier. Lărgimea liniei este apropiată de cea naturală şi nu prezintă despicarea cuadrupolară [7]. Din cauza variaţiei puternice a lui f cu temperatura, este convenabil a folosi această sursă la temperaturi scăzute.

Dintre sursele ceramice, cel mai mult se utilizează $BaSnO_3$, care se prepară după tehnologia obişnuită a substanţelor ceramice [8] şi Mg_2SnO_4 [9].

În sfîrşit, se mai folosesc drept surse gama soluţii solide de staniu radioactiv în diferite matrici metalice diamagnetice sau paramagnetice. În calitate de matrici metalice pot servi platina, paladiul, vanadiul şi cuprul, sursele avînd în acest caz lărgimea liniei apropiată de cea naturală şi o valoare mare a factorului f la temperatura camerei. Îndeosebi este convenabil paladiul [10], întrucît prezintă o deplasare izomerică, care nu depinde de concentraţia soluţiei solide, iar matricea serveşte drept filtru selectiv pentru radiaţia Röntgen a staniului.

Surse gama pentru ^{197}Au. În figura 2.4 este dată schema de dezintegrare a izotopilor ^{197}Pt şi ^{197}Hg, care conduce la ^{197}Au. Linia Mössbauer

apare ca urmare a tranziţiei de la starea excitată de 77,3 keV cu spinul $\frac{1^+}{2}$ la starea fundamentală cu spinul $\frac{3^+}{2}$.

Sursa se prepară prin simpla activare în reactor a unei foiţe metalice în urma reacţiei $^{196}Pt\ (n,\ \gamma)^{197}Pt$. Se mai utilizează drept surse soluţii

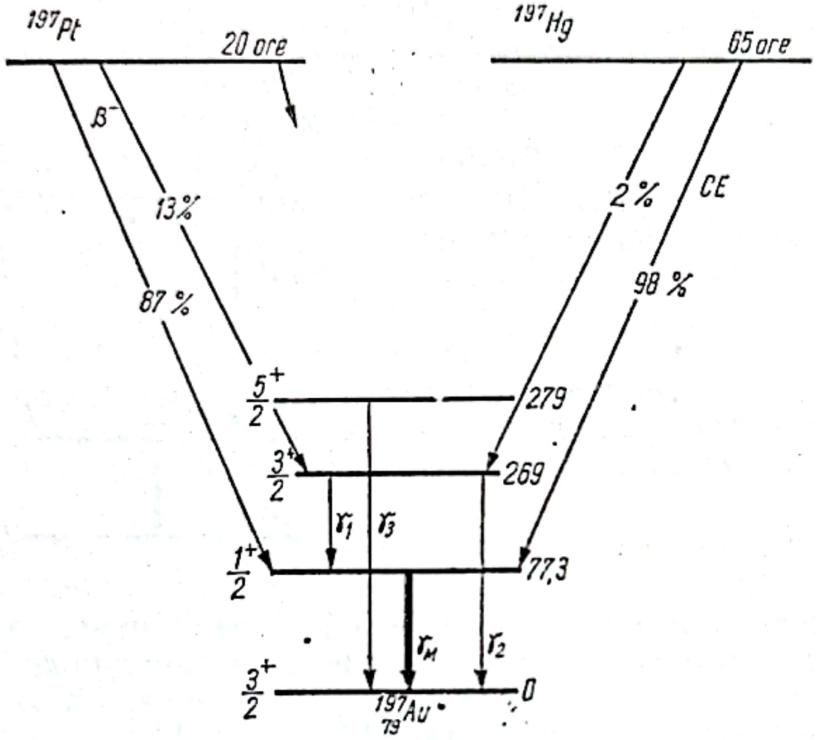


Fig. 2.4. — Schema de dezintegrare a ^{197}Pt şi ^{197}Hg.

solide de ^{197}Au cu diferite elemente [11]. De obicei experienţele cu surse de ^{197}Pt se efectuează la temperaturi scăzute din cauza valorii mici a factorului *f*.

Din schema de dezintegrare din figura 2.4 se observă că şi izotopul ^{197}Hg poate servi drept părinte pentru radiaţia Mössbauer a ^{197}Au [12]. El nu şi-a găsit însă o utilizare largă din cauza radiaţiei Röntgen destul de intense care însoţeşte captura electronică şi a temperaturii Debye destul de scăzute.

Surse gama pentru ^{125}Te. În figura 2.5 este dată schema de dezintegrare a izotopilor ^{125}Sb, $^{125*}Te$ şi ^{125}I, care conduce la ^{125}Te.

Linia Mössbauer apare ca urmare a tranziţiei de 35,6 keV de la starea excitată cu spinul $\frac{3^+}{2}$ la starea fundamentală cu spinul $\frac{1^+}{2}$. Sursa de $^{125*}Te$ se prepară cu ajutorul reacţiei $^{124}Te\ (n,\ \gamma)\ ^{125}Te$, care are o secţiune eficace mare pentru neutroni termici ($\sigma = 5$ barni). În afară de radiaţia utilă de 35,6 keV, din cauză că tranziţia de la nivelul

145 keV la nivelul 35,6 keV este aproape în întregime convertivă, în spectru mai apar liniile Röntgen intense $K_\alpha = 27{,}4$ keV şi $K_\beta = 31{,}2$ keV, care trebuie filtrate cu ajutorul unor foiţe de cupru şi de aluminiu. Parametrii surselor pentru nucleul ^{125}Te au fost studiaţi într-o serie de lucrări [13], [14]. Sursele cele mai utilizate sînt următoarele : ^{125}I (Cu), ^{125}Sb (Cu), ^{125}Sb (Pd), ^{125}TePb, ^{125}TeZn, $^{125}TeO_3$.

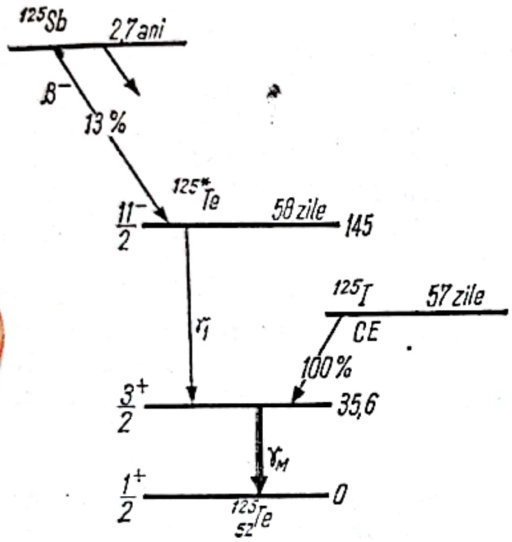


Fig. 2.5. — Schema de dezintegrare a ^{125}Sb, ^{125}Te şi ^{125}I.

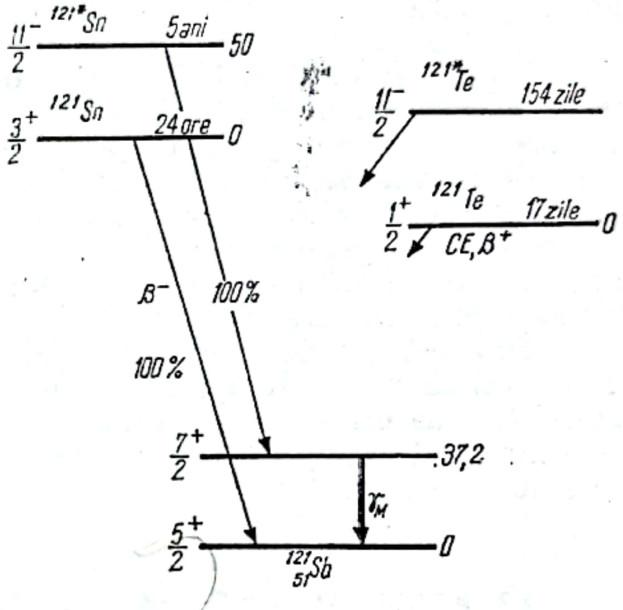


Fig. 2.6. — Schema de dezintegrare a ^{121}Sn şi ^{121}Te.

Surse gama pentru ^{121}Sb. În figura 2.6 este dată schema de dezintegrare a izotopilor ^{121}*Sn şi ^{121}Te, care conduce la ^{121}Sb. Linia Mössbauer apare ca urmare a tranziţiei de 37,2 keV de la starea excitată cu spinul $\frac{7^+}{2}$ la starea fundamentală cu spinul $\frac{5^+}{2}$. Pentru obţinerea izotopului ^{121}Sn se iradiază cu neutroni termici o ţintă îmbogăţită în ^{120}Sn ($\sigma = 0{,}005$ barni). Impurităţile de ^{125}*Te şi ^{125}Sb care apar ca urmare a reacţiei ^{124}Sn (n, γ) ^{125}Sn $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{125}Sb $\rightarrow$ ^{125}*Te sînt separate pe cale chimică. Parametrii surselor gama pentru ^{121}Sb au fost determinaţi într-o serie de lucrări [15]—[17].

Surse gama obţinute prin excitaţie coulombiană. Tehnica excitaţiei coulombiene a fost utilizată într-o serie de cazuri pentru a obţine surse Mössbauer. Vom exemplifica acest lucru pentru cazul ^{57}Fe, descriind experienţa lui Lee şi colab. [18]. Excitaţia coulombiană a fost produsă cu un fascicul de 1,5 μA de la un accelerator Van de Graaff de particule alfa de 3 MeV. Ţinta şi absorbantul de 1,9 mg/cm^2 au fost îmbogăţiţi 91% în ^{57}Fe. S-a observat emisia fără recul după excitaţia coulombiană

a nivelului de 136,4 keV (vezi fig. 2.2). Radiaţia γ de 14,4 keV a fost detectată în coincidenţă cu radiaţia de 122 keV pentru a reduce fondul de raze X şi radiaţia de frînare. Evident, în metoda excitaţiei coulombiene observăm efectul Mössbauer sub radiaţia intensă a fasciculului incident. În principiu este de aşteptat ca defectele produse prin iradiere să afecteze atît factorul Debye-Waller, cît şi forma liniei.

În afară de utilizarea excitaţiei coulombiene pentru obţinerea sursei gama pentru ^{57}Fe menţionăm că această metodă a mai fost aplicată pentru observarea tranziţiei Mössbauer de 67 keV a ^{73}Ge de Czjzek şi colab. [19] şi de 67,4 keV a ^{61}Ni de Seyboth şi colab. [20]. Observăm că tranziţia de 67,4 keV a ^{61}Ni mai poate fi obţinută şi prin dezintegrarea β^- a ^{61}Co [21]. În principiu, compararea rezultatelor experimentale de rezonanţă gama cu unul şi acelaşi nucleu emiţător, dar obţinut prin metodici diferite, deci cu valori diferite ale reculului transmis nucleului sursei scos din poziţia sa iniţială, poate furniza informaţii asupra proceselor de încetinire a nucleului care suferă reculul şi asupra defectelor formate prin iradiere.

În acest gen de experienţe apar însă şi o serie de dificultăţi legate de încălzirea sursei, de apariţia unor radiaţii Röntgen puternice, de autoabsorbţia datorită impurităţilor, de popularea şi a altor nivele decît cele interesate etc., dificultăţi care pun o serie de probleme experimentale suplimentare.

2.3. ABSORBANŢI MÖSSBAUER. DETERMINAREA FACTORULUI f

Ne vom referi în cele ce urmează la observarea efectului Mössbauer în cazul aranjamentului experimental de absorbţie. Sursa Mössbauer emite un fascicul de cuante gama cu o anumită distribuţie energetică. Fasciculul ajuns la absorbant conţine o fracţiune $\varkappa f_s$ de cuante rezonante, restul fiind cuante nerezonante. Aici f_s reprezintă fracţiunea Mössbauer emisă fără recul de către sursă. Cuantele nerezonante ajunse la absorbant constituie un „fond", întrucît absorbţia acestora nu depinde de viteza relativă sursă-absorbant. Dacă notăm cu $I(\infty)$ viteza de numărare a detectorului în absenţa rezonanţei (normată la unitate $I(\infty) = 1$), fondul va fi dat de

$$I(\infty) - \varkappa f_s = 1 - \varkappa f_s. \tag{2.1}$$

Detectorul înregistrează o viteză de numărare egală cu suma dintre fond $(1 - \varkappa f_s)$ (în cazul unui absorbant subţire el trece în întregime prin absorbant) şi cuantele γ care au fost emise fără recul şi au trecut prin absorbant I_r, adică $I(v) = 1 - \varkappa f_s + I_r$. Mărimea efectului observat se defineşte ca

$$\varepsilon(v) = \frac{I(\infty) - I(v)}{I(\infty)} = \varkappa f_s - I_r. \tag{2.2}$$

Întrucît fasciculul care cade pe absorbant are distribuţia energetică $W_e(E)\,dE$ în intervalul de energie dE, iar absorbantul permite trecerea unei fracţiuni de fotoni proporţională cu $\exp[-n_a\sigma(E)]$, unde n_a este numărul atomilor izotopului cercetat pe 1 cm² de absorbant şi $\sigma(E)$ secţiunea eficace de absorbţie rezonantă, avem

$$dI_r(E) = \varkappa f_s \exp[-n_a\sigma(E)]\cdot W_e(E)\,dE,$$

care, integrată şi înlocuită în expresia lui $\varepsilon(v)$, ne conduce la următoarea formulă pentru mărimea efectului :

$$\varepsilon(v) = \varkappa f_s\left[1 - \int_0^\infty e^{-\sigma(E)\,n_a} W_e(E)\,dE\right]. \tag{2.3}$$

Dacă facem ipoteza că la grosimi nu prea mari ale sursei şi absorbantului se păstrează forma lorentziană a spectrului de emisie şi de absorbţie vom utiliza pentru $W_e(E)$ următoarea expresie :

$$W_e(E) = \frac{\gamma_s}{2\pi}\,\frac{1}{\left(E - E_0 + E_0\dfrac{v}{c}\right)^2 + \gamma_s^2/4}, \tag{2.4}$$

unde s-a ţinut cont că sursa se mişcă cu o viteză v faţă de absorbant. Secţiunea eficace de absorbţie la rezonanţă are forma

$$\sigma(E) = \frac{\gamma_a^2}{4}\,\sigma_0\,\frac{f_a}{(E - E_0)^2 + \gamma_a^2/4}, \tag{2.5}$$

unde f_a este fracţiunea Mössbauer fără recul pentru absorbant. Introducînd (2.4) şi (2.5) în (2.3), se obţine

$$\varepsilon(v) = \varkappa f_s\left(1 - \int_0^\infty \frac{\gamma_s}{2\pi}\,\frac{\exp\left[-\dfrac{\gamma_a^2}{4}\,\dfrac{\sigma_0 f_a n_a}{(E - E_0)^2 + \gamma_a^2/4}\right]}{\left(E + E_0\dfrac{v}{c} - E_0\right)^2 + \gamma_s^2/4}\,dE\right). \tag{2.6}$$

Introducînd notaţiile $x = \dfrac{2(E - E_0)}{\gamma}$, $y = \dfrac{2E_0 v}{c\gamma}$, $t_a = \sigma_0 f_a n_a$ (grosimea efectivă a absorbantului) şi considerînd cazul simplificat în care $\gamma_s = \gamma_a = \gamma$, obţinem următoarea formulă pentru calculul mărimii efectului :

$$\varepsilon(v) = \varkappa f_s\left(1 - \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\dfrac{t_a}{1 + x^2}\right]}{1 + (x + y)^2}\,dx\right). \tag{2.7}$$

Valoarea maximă a efectului se poate obţine uşor din formula (2.7) şi a fost dedusă de Mössbauer şi Wiedeman [76]:

$$\varepsilon(0) = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(\infty)} = \varkappa f_s \left(1 - e^{-\frac{t_a}{2}} J_0\left(i\frac{t_a}{2}\right)\right), \tag{2.8}$$

unde J_0 reprezintă funcţia Bessel de ordin zero. Expresia (2.8) permite determinarea mărimii f_a dacă se măsoară experimental dependenţa mărimii efectului de grosimea absorbantului.

După cum rezultă din această formulă, problema optimizării grosimii absorbanţilor prezintă o importanţă deosebită pentru obţinerea unui efect cît mai mare în experimentele Mössbauer. Această problemă a fost studiată în detaliu de Shimony [22] şi Proţop şi Nistor [23].

Evaluarea practică a lărgimii liniei în funcţie de grosimea absorbantului poate fi făcută uşor cu ajutorul formulelor următoare deduse de Visscher (notă nepublicată):

$$\begin{aligned} &\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{nat}} = 2 + 0{,}27 t_a, && \text{pentru} \quad 0 \leqslant t_a \leqslant 5, \\ &\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{nat}} = 2 + 0{,}29 t_a - 0{,}005 t_a^2, && \text{pentru} \quad 4 \leqslant t_a \leqslant 10. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Bîkov şi Fam-Zui-Hien [24] au dedus următoarea relaţie pentru $\gamma_{exp}/\gamma_{nat}$ în cazul unei curbe de formă lorentziană şi a unei surse fără autoabsorbţie:

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{nat}} = \frac{t_a e^{-\frac{t_a}{2}} \left[J_0\left(i\frac{t_a}{2}\right) + J_1\left(i\frac{t_a}{2}\right)\right]}{1 - e^{-\frac{t_a}{2}} J_0\left(i\frac{t_a}{2}\right)}. \tag{2.10}$$

La limită avem

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{nat}} \to 2, \qquad \text{pentru} \quad t_a \to 0,$$

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{nat}} \to 2\sqrt{\frac{t_a}{\pi}} \qquad \text{pentru} \quad t_a \to \infty.$$

Măsurarea exactă a fracţiunii Mössbauer fără recul reprezintă o problemă dificilă. În acest scop se folosesc două metode: metoda suprafeţei şi cea a absorbantului negru. Aria suprafeţei curbei rezonante

Scanned with OKEN Scanner

în cazul unui absorbant subțire, $t_a \ll 1$, se poate calcula cu ajutorul formulei (2.7) și se găsește

$$A = \varkappa \frac{\pi}{2} n_a f_a f_s \sigma_0 \gamma = \varkappa \frac{\pi}{2} t_a f_s \gamma . \tag{2.11}$$

Această relație liniară între A și t_a este valabilă pentru grosimi mici, în domeniul $0 < t < 0{,}4$ abaterea de la liniaritate fiind mai mică de 5%. Păstrînd sursa constantă (f_s — dat), în metoda suprafeței se compară între ele suprafețele spectrelor Mössbauer obținute pentru diferiți absorbanți subțiri, efectuîndu-se în acest mod măsurători relative.

Absorbantul negru este definit ca absorbantul total opac pentru cuantele γ-Mössbauer și permite să treacă numai cuantele nerezonante. În acest caz, din (2.3) avem

$$\varepsilon(0) = f_s$$

și un astfel de absorbant permite determinarea intensității liniei din două măsurători la $v = 0$ și $v = \infty$. Housley și colab. [25] au descris tehnica absorbantului negru utilizînd un absorbant de fluoroferat, care are o linie cu o lărgime de 1,4 mm/s.

Precizia determinării lui f_a este limitată de o serie de factori, printre care autoabsorbția rezonantă în sursă, absorbția nerezonantă în sursă și absorbant, împrăștierea radiației gama de către sursă și absorbant și de reemisia radiației rezonante de către absorbant.

2.4. SISTEME DE REALIZARE A MIȘCĂRII RELATIVE SURSĂ—ABSORBANT

Una dintre cele mai importante probleme ale spectrometriei Mössbauer este construcția vibratorului care permite obținerea unor viteze precis controlate. Gama de viteze necesare în diverse experiențe este foarte largă, extinzîndu-se de la viteza de ordinul zecimilor de mm/s pînă la ~60 cm/s.

După cum am văzut în capitolul I, în primele experimente Mössbauer s-a întrebuințat pentru modulare viteza tangențială a sursei fixată pe un disc rotitor. În prezent există o mare varietate de vibratoare, clasificate în următoarele tipuri principale:

— vibratoare mecanice;
— vibratoare hidraulice;
— vibratoare piezoelectrice și magnetostrictive;
— vibratoare electrodinamice.

Scanned with OKEN Scanner

Vibratoarele trebuie să satisfacă o serie de condiţii de performanţă, fiind caracterizate de o serie de parametrii dintre care menţionăm :

— legea de variaţie a vitezei şi amplitudinea sa maximă;
— tipul de vibrator (viteză constantă sau variabilă);
— rezoluţia de viteză;
— reproductibilitatea vitezei;
— amplitudinea de zgomot;
— lunecarea vitezei de zero.

De remarcat că parametrii amintiţi înglobează şi performanţele etajelor electronice de comandă a vibratorului.

Se cunosc diferite construcţii de vibratoare mecanice : cu disc rotitor, camă sau pendul.

În figura 2.7*a* este schiţată utilizarea unui disc rotitor. Acesta este înclinat faţă de direcţia radiaţiei gama, încît absorbantul, plasat pe marginea sa, primeşte o componentă a vitezei pe această direcţie. Dezavantajul principal al metodei constă în faptul că este necesar un absorbant cu suprafaţă mare, ceea ce este neconvenabil în special cînd izotopul Mössbauer are abundenţă mică.

O folosire largă au primit-o vibratoarele bazate pe dispozitive cu came. În figura 2.7*b* este arătat principiul de funcţionare al vibratorului cu camă. Cama este pusă în mişcare de rotaţie cu ajutorul unui motor de curent continuu şi transmite această mişcare unei tije pe care este fixat absorbantul. Obenshain şi Wegener [21] au folosit o camă împărţită în patru sectoare egale, care în timpul unei perioade de rotaţie parcurg intervalele de viteză v_0, 0, $-v_0$, 0, viteza v_0 putînd fi modificată prin schimbarea vitezei de rotaţie a motorului. O astfel de construcţie este simplă din punct de vedere mecanic şi nu cere o suprafaţă mare a absorbantului, însă realizarea exactă a formei camei reprezintă o problemă pretenţioasă. Un neajuns al vibratoarelor cu came este presiunea ridicată pe suprafaţa de contact şi uzura suprafeţelor de lucru, ceea ce limitează durata de funcţionare a acestor mecanisme. Alt exemplu de utilizare a vibratoarelor cu came este descris în lucrarea [26].

Pentru crearea mişcării relative se poate folosi şi un sistem cu pendul. Alegînd un pendul suficient de lung şi o cursă scurtă a mişcării, se poate obţine o bună aproximaţie a mişcării liniare şi o foarte mică componentă a forţei de greutate. Un exemplu de vibrator pe bază de pendul care dă o mişcare cu acceleraţie constantă îl constituie cel construit de Maier-Leibnitz [27], indicat în figura 2.7*c*, care foloseşte un pendul inversat foarte greu. Pentru a obţine forţa de revenire se folosesc arcuri plane R, care se sprijină pe două limitatoare L. Cînd pendulul trece prin poziţia de zero, unul dintre arcuri este oprit de limitatorul L şi încetează de a acţiona asupra pendulului, fiind acţionat de celălalt arc, a cărui forţă este opusă primului. Sistemul este deplasat cu ajutorul unui mic puls magnetic, aplicat cînd pendulul trece prin poziţia de zero. Amplitudinea pendului este menţinută constantă cu un sistem fotoelectric. Un vibrator cu viteză constantă de tip pendul care a permis obţinerea unor viteze pînă la 1 cm/s cu o precizie de 10^{-3} a fost realizat de Flinn

Scanned with OKEN Scanner

[28], partea masivă a pendulului permiţînd şi instalarea unui criostat sau cuptor.

Vibratoarele hidraulice nu au primit o răspîndire aşa largă ca cele mecanice. În figura 2.7*d* este descris principiul de funcţionare a unui

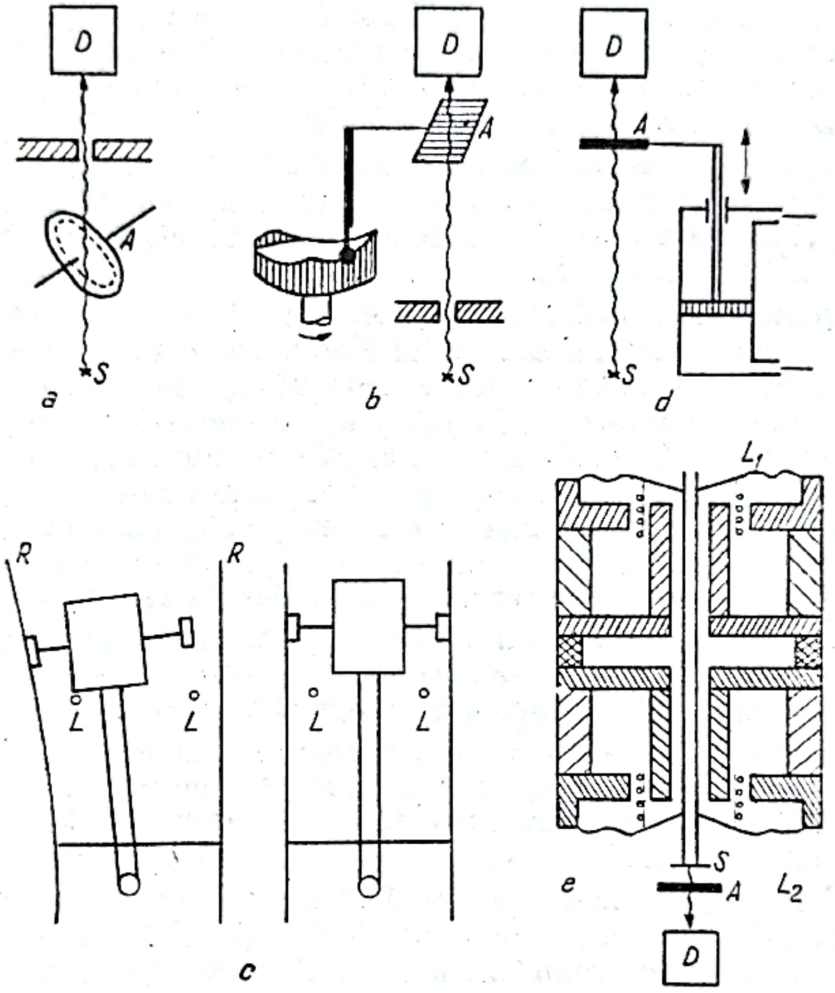


Fig. 2.7. — Sisteme de realizare a mişcării relative sursă—absorbant. *a* — disc rotitor, *b* — camă, *c* — pendul, *d* — hidraulic, *e* — electromecanic.

vibrator hidraulic. În acest caz, absorbantul este mişcat cu ajutorul unui cilindru cu piston, cilindrul fiind umplut cu ulei. Cu ajutorul unei pompe de ulei dirijate cu un ventil de închidere, se poate realiza o mică diferenţă de presiune între cele două părţi ale cilindrului, care provoacă mişcarea pistonului. Ca exemplu se poate cita dispozitivul realizat de Kocher [29]. Acesta reprezintă o construcţie simplă cu un zgomot scăzut şi cu o precizie bună a vitezelor în intervalul 0—10 mm/s pentru un timp de măsură de circa 10—15 min. Este important ca la dispozitivele hidraulice fluidul de lucru ales să fie stabil din punct de vedere chimic şi să aibă proprietăţi lubrifiante şi o viscozitate constantă.

Cea mai largă răspîndire au primit-o vibratoarele electrodinamice, deoarece ele sînt ieftine, uşor de construit şi precise, permiţînd realizarea unor viteze mari. În figura 2.7*e* este reprezentat un mecanism clasic de vibrator electrodinamic, format din două difuzoare. Una dintre bobine, L_1, funcţionează ca bobină de acţionare excitată de un curent proporţional cu viteza, iar a doua, L_2, este o bobină de control pentru măsurarea vitezei, care este proporţională cu tensiunea indusă la capetele sale. Un tub de aluminiu cu pereţi subţiri uneşte centrele ambelor bobine, avînd sursa gama S fixată la unul dintre capete.

Vibratoarele electrodinamice pot lucra atît în regim de viteză constantă, cît şi în regim de viteză variabilă. Pentru obţinerea unei mişcări cu viteză constantă se poate alege un impuls de curent de formă triunghiulară (fig. 2.8*a* şi *b*).

Frecvenţa impulsurilor aplicate trebuie să fie mai mică decît frecvenţa proprie de oscilaţie a sistemului mobil. În regimul de viteză variabilă pe durata unui singur ciclu, vibratorul parcurge întreaga gamă de viteze aleasă şi acumularea impulsurilor detectorului corespunzătoare diferitelor viteze se face în diferitele canale ale unui analizor multicanal. Legea variaţiei vitezei cu timpul poate fi liniară sau armonică. Forma liniară, mai răspîndită (fig. 2.8*c* şi *d*), corespunde unor mişcări parabolice, nesimetrice în cazul cînd viteza are aspectul unui dinte ferăstrău, respectiv simetrice pentru o formă triunghiulară a vitezei.

Uneori, cînd este necesar să se ridice numai o anumită porţiune a spectrului într-un timp scurt, se folosesc forme speciale ale legii de variaţie a vitezei, ca cele indicate în figura 2.8*e* şi *f*.

Cele două bobine ale vibratorului electrodinamic sînt o parte integrantă a unui amplificator electronic cu reacţie negativă. Reacţia negativă are menirea de a asigura liniaritatea şi stabilitatea legii de variaţie a vitezei vibratorului.

Semnalul electronic de comandă al acestui amplificator cu reacţie negativă poate avea forma legii dorite de variaţie a vitezei sau poate fi o superpoziţie a trei semnale : unul analog legii de variaţie a vitezei, celelalte două analoge derivatei, respectiv integralei legii de variaţie a vitezei. În acest ultim caz, reacţia negativă joacă rolul unei corecţii de ordinul doi. Diverse aspecte privind electronica asociată şi construcţia vibratoarelor electrodinamice sînt descrise în lucrările [30]—[36].

Cristalele piezoelectrice au fost de asemenea folosite pentru a obţine viteze controlate. Astfel, Ruby şi Bolef [37] au folosit o sursă de oţel inoxidabil montată pe un traductor de cuarţ tăiat după axa x, traductorul funcţionînd la o frecvenţă fixă de 20 MHz. Ei au analizat efectul mişcării sursei Mössbauer faţă de un absorbant la frecvenţe ultrasonice.

Gerson şi Deno [38] au folosit un cristal piezoelectric de titanat de plumb şi zirconiu alimentat la o tensiune în jur de 1 V şi au obţinut viteze comparabile cu cele ce se obţin cu ajutorul vibratoarelor

Scanned with OKEN Scanner

electrodinamice. Alte vibratoare piezoelectrice sînt descrise în lucrările [39]—[41].

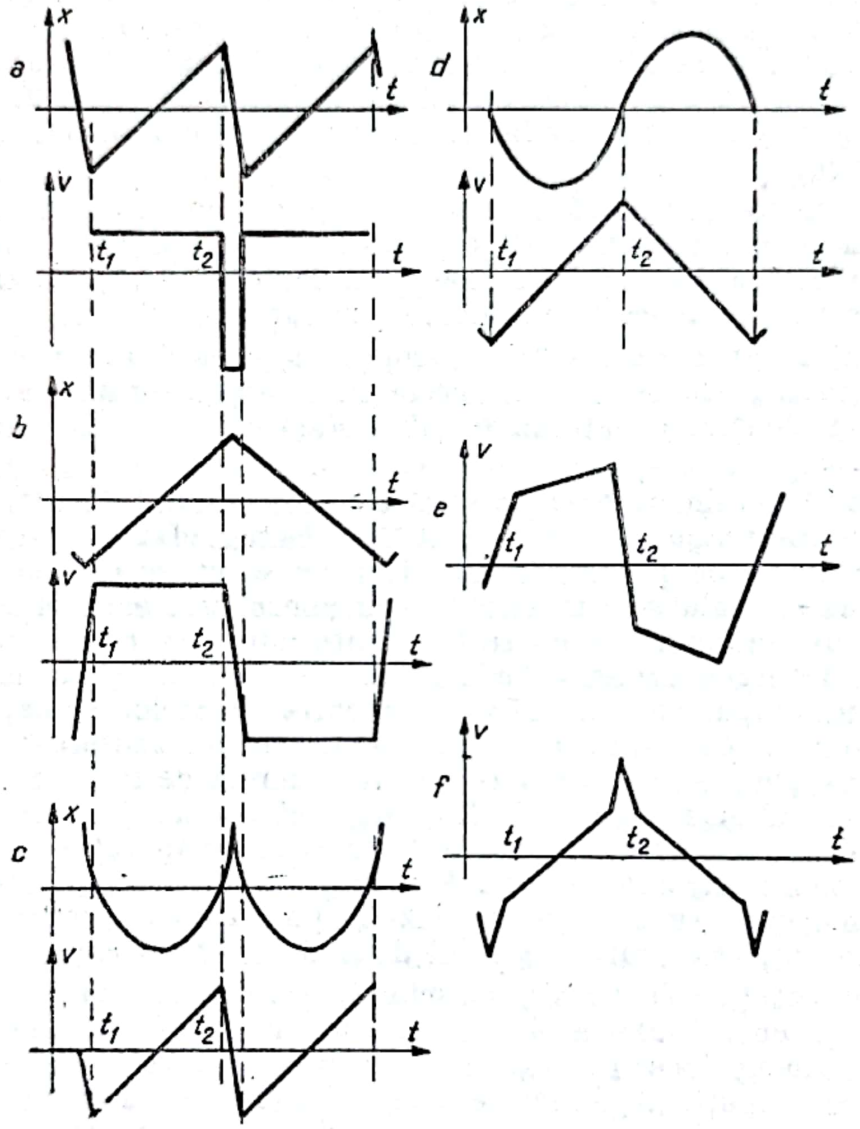


Fig. 2.8. — Diferite regimuri de lucru ale vibratoarelor. *a* — mişcare triunghiulară nesimetrică, *b* — mişcare triunghiulară simetrică, *c* — mişcare parabolică nesimetrică, *d* — mişcare parabolică simetrică; *e* şi *f* — forme speciale de mişcare.

2.5. DETECTAREA RADIAŢIEI GAMA REZONANTE

Detectorii de radiaţie gama determină în mare măsură calitatea spectrului Mössbauer, trebuind să îndeplinească o serie de cerinţe, printre care menţionăm: putere de rezoluţie cît mai bună, eficacitate mare pentru radiaţia de energie interesată, suprafaţă de detecţie mare şi timp mort cît mai mic pentru a putea fi folosite surse cît mai intense.

În experienţele de rezonanţă nucleară gama se folosesc de obicei pentru detecţie contori proporţionali gazoşi, detectori gazoşi de rezonanţă, detectori cu scintilaţie şi detectori semiconductori. Contorii proporţionali gazoşi sînt utilizaţi în general în domeniul de energie de la 1 la 20 keV, avînd o largă răspîndire pentru spectroscopia Mössbauer a ^{57}Fe. Contorul constă dintr-un cilindru exterior la potenţial nul şi un fir anodic central la un potenţial pozitiv înalt. Contorul este umplut cu argon, criptoh sau xenon.

Eficacitatea înregistrării cuantelor gama cu ajutorul contorului proporţional este determinată de capacitatea de absorbţie a materialului ferestrei de intrare şi a gazului de umplere. Drept material pentru ferestre se foloseşte beriliu, mică, aluminiu sau mylar aluminizat.

Radiaţia gama care intră în contor ionizează gazul şi formează perechi de ioni. Electronii vor fi accelerati la anod, formînd alte perechi de ioni prin ciocnire cu atomii gazului. Factorul de multiplicare poate atinge 10^5.

Procesul dominant al absorbţiei cuantelor gama de către moleculele gazului de umplere este efectul fotoelectric. Dacă cuantele gama scot electroni de pe pătura K, aceştia primesc energia $E_e = E_\gamma - E_K$. Dezexcitarea atomului se realizează fie prin zborul unui electron Auger dacă energia de excitare a atomului se transmite unui electron, fie prin emisia de radiaţie Röntgen caracteristică. În primul caz, la ieşirea detectorului se obţine un impuls proporţional cu energia cuantelor gama, iar în al doilea amplitudinea impulsului este proporţională cu diferenţa $E_\gamma - \hbar\nu_K$ sau $E_\gamma - \hbar\nu_L$, unde $\hbar\nu_K$ şi $\hbar\nu_L$ reprezintă energia de legătură a electronului din stratul K, respectiv L. Este de preferat să se utilizeze un gaz la care probabilitatea fluorescenţei este mică în comparaţie cu probabilitatea de zbor a electronilor Auger. Pentru a preveni o descărcare electrică continuă în contor, se foloseşte un gaz-tampon, ca, de exemplu, metan sau, mai recent, CO_2, care are rolul de a dirija energia prin disociatie.

În comparaţie cu detectorii cu scintilaţie, rezoluţia contorilor proporţionali pentru energii ale razelor gama mai mici decît 75 keV este mai bună. De asemenea aceşti contori sînt adecvaţi în cazul cînd se utilizează în apropiere cîmpuri magnetice. Ei sînt însă inferiori dacă ne referim la eficacitate, domeniul de măsurare a energiei şi timpul mort care este mai mare. În cazul ^{57}Fe este necesar un contor cu un diametru în jur de 5 cm, umplut cu kripton la o presiune de 1 atm, care are un randament de circa 60% şi o rezoluţie de 12%.

Particularităţile schemei de dezintegrare a ^{119}Sn, şi în special valoarea mare a coeficientului de conversie internă şi energia relativ mare a electronilor de conversie, a permis construirea unor detectori speciali, numiţi de rezonanţă, de mare eficacitate. Principiul de funcţionare al acestor detectori se bazează pe înregistrarea electronilor de conversie internă care apar la dezexcitarea nucleelor excitate rezonant ai unor compuşi de staniu introduşi în interiorul contorilor Geiger. Acest detector reprezintă un contor gazos care lucrează în regim Geiger-Müller, iar

Scanned with OKEN Scanner

catodul este acoperit cu un strat de SnO_2, Mg_2Sn sau $BaSnO_3$, îmbogăţit în ^{119}Sn.

Particularitatea acestei metode de detectare cere să se lucreze cu surse imobile care dau o linie de emisie ce coincide ca poziţie cu linia de absorbţie a detectorului. Aceasta înseamnă că sursa şi stratul intern de acoperire trebuie să aibă aceeaşi compoziţie chimică. Mitrofanov şi colab. [42], utilizînd detectori gazoşi de rezonanţă cu un strat intern de Mg_2Sn, au reuşit să rezolve liniile apropiate ale dubletului pentru SnO_2. Menţionăm că s-au confecţionat şi detectori de rezonanţă pentru surse de ^{57}Fe, utilizînd drept gaz de umplere heliu gazos, iar drept strat de acoperire oţel inoxidabil îmbogăţit în ^{57}Fe.

Funcţionarea detectorilor cu scintilaţie se bazează pe folosirea în calitate de detectori de radiaţie gama a scintilatorilor organici şi anorganici. Energia radiaţiei gama este convertită de către cristalul scintilator în lumina vizibilă, şi aceşti fotoni produc un curent într-un fotomultiplicator la care este montat cristalul. Printre avantajele pe care le prezintă detectorii cu scintilaţie faţă de contorii proporţionali gazoşi menţionăm : gama energetică largă de utilizare, proporţionalitatea dintre energia cuantelor gama şi impulsul de ieşire, eficacitatea mai mare şi timpul mort mai scurt. În acelaşi timp, ei au şi o serie de dezavantaje, ca : deriva în timp, rezoluţia relativ mică la energii mici, precum şi sensibilitatea lor faţă de prezenţa cîmpurilor magnetice situate în apropiere şi faţă de variaţiile de temperatură. Cel mai bun scintilator s-a dovedit a fi iodura de natriu, activată cu taliu.

Detectorii cu scintilaţie cu cristal de NaI (Tl) posedă o eficacitate mare şi posibilitate de răspuns rapid. Pentru înregistrarea cuantelor de energie joasă în prezenţa altor radiţaţii gama, se folosesc cristale subţiri. Pentru detecţia radiaţiei de 14,4 keV a ^{57}Fe, în mod obişnuit se folosesc cristale cu o grosime de 0,1—0,5 mm, iar pentru radiaţia de 23,8 keV a ^{119}Sn grosimea cristalului se alege sub 1 mm. Un cristal de NaI (Tl) de 2 mm are un randament în jur de 97% pentru radiaţia de 23,8 keV a ^{119}Sn, dar rezoluţia energetică este cel mult 20%.

Este convenabil să se folosească filtre pentru reţinerea radiaţiilor nedorite. Astfel, radiaţia Röntgen intensă K a fierului poate fi redusă aproape în întregime dacă se utilizează un filtru de aluminiu de grosime de 0,1—0,2 mm, care practic nu influenţează asupra liniei de 14,4 keV a ^{57}Fe.

Avantajul detectorilor cu scintilaţie pentru detectarea radiaţiei gama constă în simplitatea şi eficacitatea lor, precum şi în posibilitatea de a lucra la viteze mari de numărare dacă se face uz de o electronică adecvată.

În ultima vreme s-a impus tot mai mult utilizarea detectorilor semiconductori în spectrometria radiaţiilor nucleare. Un astfel de detector constă dintr-un semiconductor PIN (tip p, intrinsec, tip n) din siliciu sau germaniu, dopat cu litiu. Regiunea intrinsecă este în mod normal neconductoare, însă, cînd radiaţia gama ionizează regiunea dopată cu

Scanned with OKEN Scanner

litiu, apare o conducţie şi se produce un puls. Amplitudinea pulsului este proporţională cu energia radiaţiei gama. Detectorii semiconductori au următoarele proprietăţi esenţiale:

— timpul de viaţă al purtătorilor de sarcină este mai mare decît timpul de colectare al acestor purtători;

— curentul prin detector în absenţa radiaţiei este practic neglijabil;

— energia necesară formării unei perechi electron-gaură este mică, astfel încît amplitudinea semnalului este suficient de mare.

Detectorii cu siliciu dopaţi cu litiu se folosesc pentru înregistrarea radiaţiei gama moi (pînă la 50 keV), lucrînd şi la temperatura camerei. Rezoluţia lor la temperatura azotului lichid atinge valori de cîteva sute de eV cu o electronică adecvată. Spre deosebire de aceştia, detectorii cu germaniu dopaţi cu litiu Ge (Li) lucrează numai la temperaturi scăzute pentru a se micşora nivelul zgomotului. Detectorii cu Ge (Li) au o rezoluţie mai slabă decît cei cu Si (Li), însă prezintă o eficacitate mai mare şi pot fi utilizaţi într-un domeniu energetic mai larg. S-au construit detectoare comerciale de Ge (Li), care acoperă întreaga gamă energetică a tranziţiilor Mössbauer (5 keV—200 keV) cu o bună rezoluţie energetică (pînă la $\sim$ 0,6 keV).

În comparaţie cu detectorii cu scintilaţie, cei semiconductori prezintă o rezoluţie energetică mai bună cu aproximativ un ordin de mărime şi o mai bună rezoluţie în timp. Ei pot lucra de asemenea bine în cîmpuri magnetice puternice şi au o tensiune de alimentare mică şi gabarit redus.

2.6. SPECTROMETRE MÖSSBAUER

2.6.1. GENERALITĂŢI. UTILIZAREA ANALIZOARELOR MULTICANAL

Cercetarea spectrelor de rezonanţă de absorbţie sau de împrăştiere se face cu instalaţii care permit măsurarea intensităţii radiaţiei gama fără recul care trece prin absorbant sau difuzată de acesta, în funcţie de viteza relativă sursă-absorbant. Asemenea instalaţii trebuie să satisfacă o serie de cerinţe, dintre care considerăm că sînt esenţiale următoarele:

— gama de viteze necesară;

— puterea de rezoluţie după viteze;

— stabilitatea acumulării datelor;

— condiţiile fizice în care se efectuează experienţa (temperatură, presiune, cîmp magnetic);

— timpul mort al spectrometrului.

După modul de obţinere a spectrului, spectrometrele Mössbauer pot lucra în regim de spectrometre cu viteză constantă sau în regim de spectrometre cu viteză variabilă.

Scanned with OKEN Scanner

În regimul de viteză constantă, mişcarea relativă sursă-absorbant se face cu viteză constantă, care se poate modifica în trepte iar spectrul se înregistrează prin puncte. Spectrometrele Mössbauer care lucrează numai în regim de viteză constantă sînt relativ mai simple şi permit determinarea vitezei cu o înaltă precizie, ceea ce face posibilă cercetarea amănunţită a unei anumite porţiuni a spectrului.

În regimul de viteză variabilă, viteza relativă sursă-absorbant se modifică periodic între două valori extreme egale în valoare absolută după o lege liniară sau armonică. Impulsurile detectorului care corespund la diferite valori instantanee ale vitezei sînt distribuite în canalele unui analizor multicanal, stabilindu-se o legătură biunivocă între numărul canalului şi mărimea vitezei. Spectrometrele cu viteză variabilă au primit o utilizare mai largă, întrucît sînt suficient de precise şi se pretează mai uşor la automatizări.

Pentru acumularea impulsurilor detectate şi amplificate se folosesc în mod obişnuit analizoare multicanal. Există două moduri mai răspîndite pentru utilizarea analizoarelor multicanal în spectroscopia Mössbauer. Ele sînt cunoscute sub numele de analiză în amplitudine sau modulare (*modulation mode*) şi analiză în timp (*time mode*).

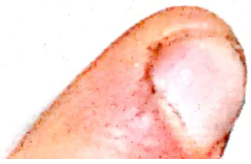
După cum am amintit anterior, în spectrometrele cu viteză variabilă, în fiecare perioadă viteza variază de la valoarea $-v_{max}$ la valoarea $+v_{max}$. În modul de analiză în amplitudine se foloseşte o tensiune proporţională cu viteza instantanee $v(t)$ pentru a modula pulsurile provenite de la un analizor monocanal, astfel încît amplitudinea lor să fie proporţională cu viteza, iar aceste impulsuri sînt apoi înmagazinate în memoria analizorului multicanal.

În figura 2.9*a* este ilustrat principiul acestei metode.

Amplitudinea pulsurilor de la detectorul D este modulată în M de către semnalul $v(t)$. De obicei $v(t)$ este o funcţie triunghiulară, care baleiază liniar de la $-v_{max}$ la $+v_{max}$. Analizorul multicanal selectează apoi pulsurile după amplitudinea lor, fiecare canal reprezentînd o viteză diferită. Dezavantajul acestei metode este acela că orice deviaţie de la liniaritatea vitezei apare ca o modulare a spectrului şi poate fi confundată cu o absorbţie adevărată ceea ce creează greutăţi la detectarea absorbţiilor mici.

Pentru a micşora neregularităţile de viteză este necesar să se înregistreze simultan cu spectrul Mössbauer modulat şi spectrul unui semnal nerezonant, ambele modulate cu acelaşi semnal de viteză în două porţiuni ale memoriei analizorului. În acest fel se poate norma spectrul Mössbauer, împărţind numărul de pulsuri din fiecare canal cu pulsurile nerezonante corespunzătoare şi se elimină astfel neregularităţile de viteză.

În cazul metodei analizei în timp, canalele analizorului sînt deschise şi închise consecutiv de către un semnal dat de un generator de funcţii. În timpul în care canalul este deschis, se adaugă noi pulsuri venite de la analizorul monocanal a lanţului de analiză gama la cele deja exis-



Scanned with OKEN Scanner

tente. Utilizînd un generator de semnal cu cuarţ, timpul mediu de deschidere al unui canal poate fi menţinut constant cu o precizie mai bună de 0,03%. Viteza sursei variază după o lege dată în mod sincron cu comutarea canalelor, iar sincronismul dintre mişcarea sursei şi comutarea

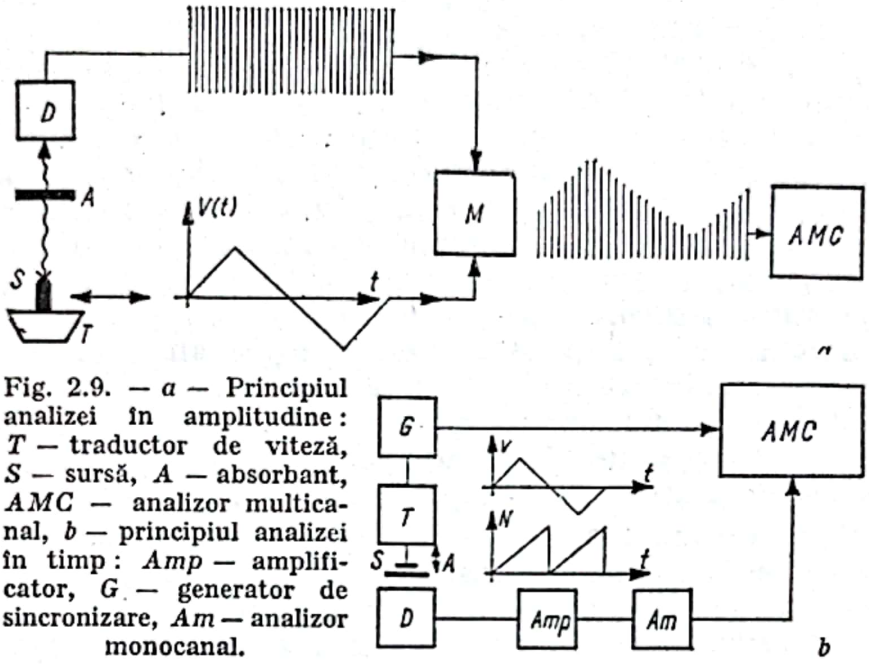


Fig. 2.9. — *a* — Principiul analizei în amplitudine: *T* — traductor de viteză, *S* — sursă, *A* — absorbant, *AMC* — analizor multicanal, *b* — principiul analizei în timp: *Amp* — amplificator, *G* — generator de sincronizare, *Am* — analizor monocanal.

canalelor analizorului este obţinut cu ajutorul unui generator extern sau este impus de însuşi analizorul multicanal.

Din cauză că timpul total de deschidere este foarte exact pentru fiecare canal, nu mai este necesară nici o normare. Problema principală în această metodă este de a asigura fiecărui canal o viteză corectă. În figura 2.9*b* este ilustrat principiul metodei de analiză în timp.

2.6.2. ASPECTE CONSTRUCTIVE ALE SPECTROMETRELOR MÖSSBAUER

Ne vom referi în cele ce urmează la unele aspecte constructive ale spectrometrelor Mössbauer. Metoda analizei în amplitudine a fost utilizată într-o serie de spectrometre, dintre care amintim printre primele cele construite de Lynch şi Baumgardner [43] şi de Kerler şi Neuwith [44]. Bressani şi colab. [45] au construit un spectrometru Mössbauer care foloseşte un procedeu de modulare utilizat în mod obişnuit în spectrometrele de rezonanţă electronică de spin, înregistrînd derivata spectrului de absorbţie rezonant.

În cele ce urmează vom descrie un spectrometru care funcţionează pe baza metodei analizei în timp. Este vorba de spectrometrul construit de Kankeleit [46] a cărui schemă este redată în figura 2.10.

Scanned with OKEN Scanner

Mişcarea sursei S este realizată cu un sistem electromecanic cu reacţie într-un interval larg de viteză de la $2 \cdot 10^{-2}$ la 60 cm/s. Analizorul multicanal AMC şi amplificatorii operaţionali servesc pentru a produce un semnal de referinţă de o anumită formă pentru a pune în mişcare sistemul electromecanic cu reacţie. Se obţine o liniaritate a sistemului pentru o viteză de formă triunghiulară mai bună decît 0,5% din viteza maximă.

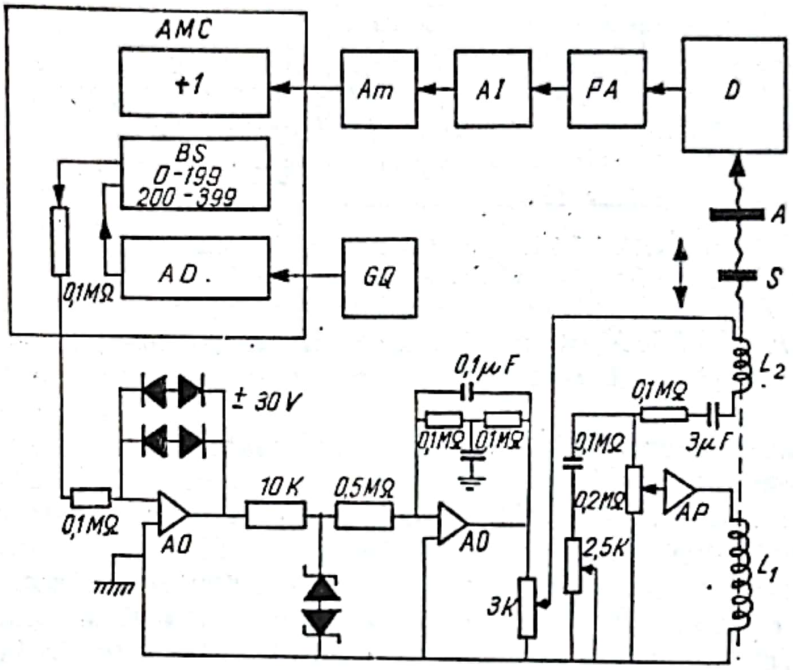


Fig. 2.10. — Schema spectrometrului lui Kankeleit.
S — sursă, A — absorbant, D — detector, $P.A.$ — preamplificator, AI — amplificator de impulsuri. BS — bistabil, AD — adresa baleierii, GQ — generator de cuarţ, AO — amplificator operaţional, PA — amplificator de putere, L_1 — bobina de acţionare, L_2 — bobina de control.

Un spectrometru Mössbauer în care mişcarea sursei efectuată cu ajutorul unui vibrator electromagnetic are o formă sinusoidală, iar pulsurile detectorului sînt modulate în amplitudine de o tensiune proporţională cu viteza sursei a fost construit de Bornaz şi colab. [47] la Institutul de fizică atomică din Bucureşti. Spectrometrul lucrează într-un domeniu de viteză de la 0,03 la 20 mm/s. Simultan cu spectrul rezonant se măsoară şi un spectru nerezonant pentru a înregistra durata fiecărui interval de viteză. În figura 2.11 este redată schema-bloc a acestui spectrometru.

Sursa S este ataşată la un vibrator electrodinamic format din bobina L_1, alimentată de oscilatorul *Osc* prin intermediul amplificatorului *Amp*—*1*, şi bobina L_2 de control, în care se induce o f.e.m. a cărei valoare instantanee este proporţională cu viteza sursei. După amplificarea în *Amp*—*2*, acest semnal, printr-o schemă de reacţie, controlează amplifi-

carea lui *Amp*—1 prin intermediul controlorului de amplitudine *CA*, asigurînd constanţa amplitudinii de vibraţie. Lanţul de analiză gama constă dintr-un detector *D* cu scintilaţie de NaI (Tl), un fotomultiplicator

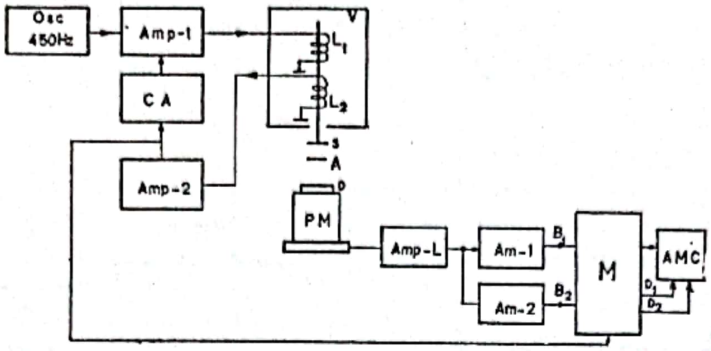


Fig. 2.11. — Spectrometru Mössbauer construit la I.F.A. — Bucureşti.

PM de tip EMI-9536A un amplificator liniar *Amp*—*L* şi doi analizori monocanal *Am*—1 şi *Am*—2, fixaţi pentru spectrul rezonant, respectiv nerezonant.

Pulsurile provenite din cele două analizoare monocanal sînt aplicate unui circuit modulator *M* şi analizate apoi în amplitudine cu ajutorul unui analizor multicanal *AMC*. Spectrul Mössbauer se obţine împărţind numărul de pulsuri înregistrate în fiecare canal al spectrului rezonant la numărul de pulsuri corespunzătoare al spectrului nerezonant.

În cele ce urmează vom descrie o altă instalaţie Mössbauer, existentă în Laboratorul de interacţiune a radiaţiei cu substanţa de la Institutul de fizică atomică din Bucureşti. În figura 2.12 este dată schema-bloc a instalaţiei.

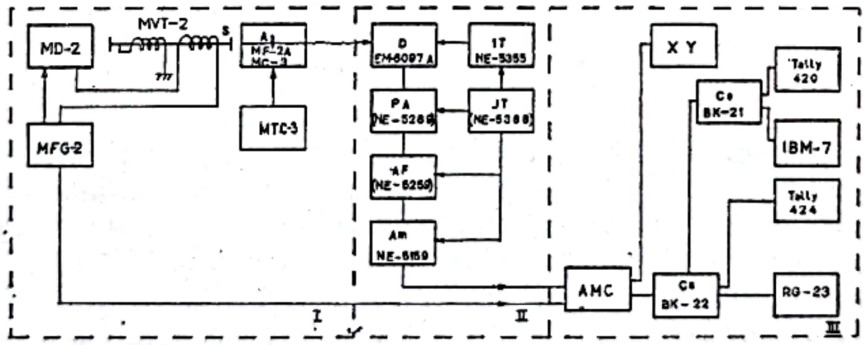


Fig. 2.12. — Schema bloc a instalaţiei Mössbauer de la laboratorul „Interacţiunea radiaţiei cu substanţa" I.F.A. — Bucureşti.

Instalaţia se compune din trei părţi distincte:
— spectrometrul Mössbauer propriu-zis (I);
— linia de analiză gama (II);
— acumularea şi prelucrarea datelor (III).

Spectrometrul Mössbauer propriu-zis este de tip AME-20 de fabricaţie „Elscint" (Israel) şi se compune dintr-un generator de funcţii *MFG*-2, un amplificator de eroare *MD*-2, un vibrator electrodinamic *MVT*-2, o sursă *S* fixată de vibrator şi un absorbant *A*, introdus fie într-un criostat *MC*-3, fie într-un cuptor *MF*-2*A*, asigurîndu-se un domeniu de temperatură între 80 şi 1000 K cu o precizie mai bună de 0,1 K cu ajutorul controlorului de temperatură *MTC*-3. Generatorul de funcţii serveşte atît pentru obţinerea formelor de undă ale vitezei pentru punerea în mişcare a vibratorului, cît şi pentru obţinerea impulsurilor de sincronizare a analizorului multicanal (impulsuri avans-adresă şi start de ciclu) care lucrează în metoda analizei în timp. Semnalul de comandă şi cel de referinţă obţinut în bobina de control a vibratorului electrodinamic sînt însumate algebric la intrarea amplificatorului de eroare şi diferenţa lor este amplificată. Spectrometrul poate lucra atît cu viteză constantă, cît şi cu acceleraţie constantă, avînd diverse legi de variaţie a vitezei (triunghiulară, dinte de ferăstrău etc.). Gama sa de viteze maxime cuprinde intervalul $\pm 0{,}3 - \pm 30$ cm/s, variabilă în mod continuu pentru o lege de variaţie triunghiulară a vitezei, şi respectiv $\pm 0{,}3 - \pm 3$ cm/s, variabilă tot continuu pentru o lege de variaţie a vitezei de forma unui dinte de ferăstrău.

Linia de analiză gama, provenită de la firma „Nuclear Enteprises", se compune dintr-un detector *D* de scintilaţie NaI (Tl) prevăzut cu un fotomultiplicator (EM-6097A), un preamplificator *PA* (NE-5289), un amplificator formator *AF* (NE-5259) şi un analizor monocanal *Am* (Ne-5159), alimentările asigurîndu-se cu o sursă de joasă tensiune *JT* (NE-5388) şi o sursă de înaltă tensiune (NE-5355).

Pentru acumularea datelor se foloseşte un analizor multicanal *AMC* provenit de la firma „Intertechnique" de tip Didac-4000, cu o memorie de 4 000 de canale împărţită în 4 (sau 2) subgrupe, capacitatea fiecărui canal fiind de 10^6 pulsuri. Acumularea de date se produce automat, analizorul oprindu-se după atingerea unui număr de cicluri fixat apriori. Menţionăm că între conţinuturile celor 4 (sau 2) subgrupe se pot efectua operaţii de adunare sau scădere, iar datele pot fi afectate de coeficienţii 1; 0,1; 0,01; 0,001. Din memoria analizorului multicanal, datele se pot scoate fie pe un inscriptor *XY*, fie prin intermediul consolelor *Cs* (BK-22 şi BK-21) pe un perforator de bandă Tally-424, pe un calculator cu bandă magnetică RG-23 sau pe o imprimantă IBM.

2.6.3. SPECTROMETRE MÖSSBAUER SPECIALE

O serie de spectrometre Mössbauer speciale au fost construite ţinînd cont de anumite probleme de cercetare foarte specifice. Vom trece în revistă pe scurt unele dintre acestea. Kaindl şi colab. [48] descriu un spectrometru pentru măsurarea deplasărilor izomerice mici prin măsurarea simultană a trei perechi de surse şi de absorbanţi. Cele trei surse

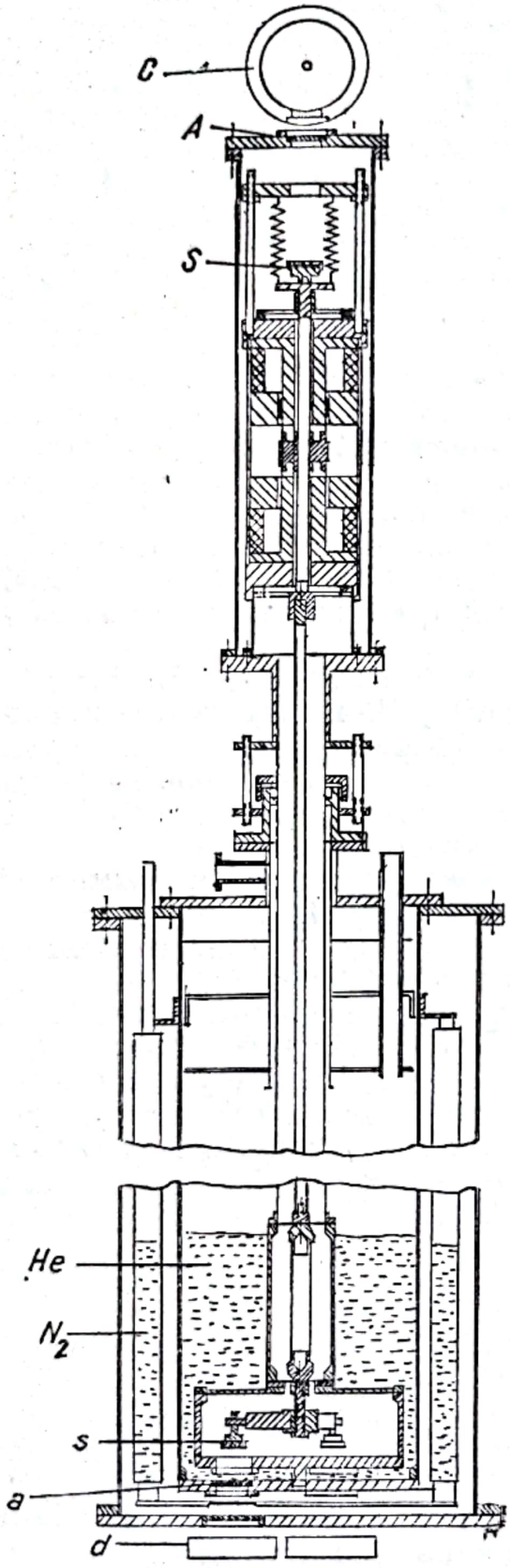
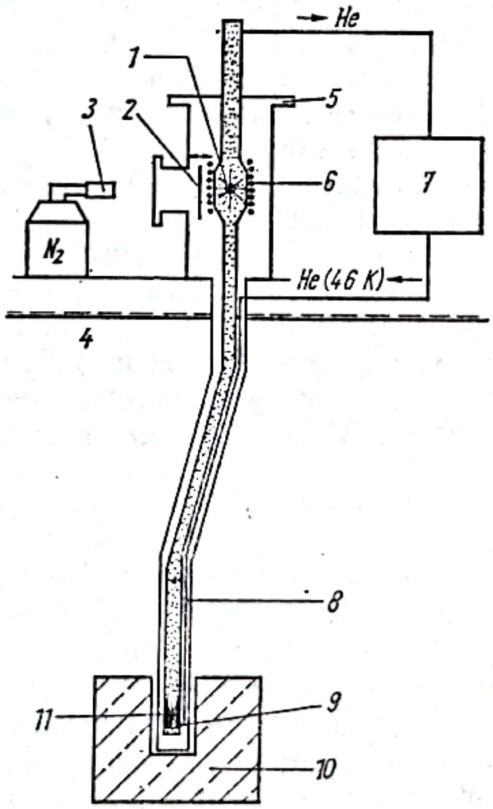


Fig. 2.13. — Reprezentarea schematică a criostatului și a sistemului de mișcare al spectrometrului pentru măsurarea deplasărilor izomerice mici.
C — contor proporțional, *S* — sursă, *A* — absorbant de calibrare, N — azot lichid, He — heliu lichid, *s* — 3 surse, *a* — 3 absorbanți, *d* — detectori.

Fig. 2.14. — Reprezentarea schematică a dispozitivului de iradiere la temperaturi scăzute cu criostatul de iradiere și cel de măsurare a efectului Mössbauer.
1 — sursa Mössbauer în poziție de măsură, *2* — absorbant Mössbauer oscilant, *3* — detector cu germaniu, *4* — piscina reactorului nuclear, *5* — criostatul de măsurare a efectului Mössbauer, *6* — cuptor pentru încălzirea probei, *7* — lichefactor de heliu, *8* — criostat de iradiere, *9* — cămașă de cadmiu, *10* — zona activă a reactorului, *11* — sursa Mössbauer în poziția de iradiere.



Scanned with OKEN Scanner

sînt mişcate simultan de un singur vibrator electromecanic. Atît sursele, cît şi absorbanţii pot fi răciţi într-un criostat de heliu lichid. Cu ajutorul unui sistem electronic special, cele trei spectre de transmisie şi cel de etalonare sînt stocate într-un singur analizor multicanal, care lucrează în metoda analizei în timp. În figura 2.13 este redat schematic criostatul şi sistemul de mişcare utilizat.

Prin măsurarea simultană a spectrelor se renunţă la măsurătorile relative prin care se compară poziţiile liniilor spectrelor făcute consecutiv cu aceeaşi sursă şi diverşi absorbanţi sau, invers, care sînt supuse unor alunecări în calibrarea de zero a vitezei. Pentru calibrarea simultană a vitezei maxime se pot monta o sursă de ^{57}Co şi un absorbant de ^{57}Fe.

Întrucît parametrii unui spectru Mössbauer depind de distanţa interatomică, aplicarea presiunii înalte asupra probelor produce modificări importante în spectrele Mössbauer. De aceea o serie de spectrometre Mössbauer au fost construite în scopul de a fi utilizate pentru cercetări ale probelor supuse unor presiuni pînă la ordinul cîtorva sute de kilobari. Menţionăm în acest sens spectrometrele construite de Pound şi colab. [49], Pipkorn şi colab. [50] şi Debruner şi colab. [51], care au cercetat cu aceste aparate spectrele Mössbauer pentru o serie de compuşi de fier.

În scopul cercetării defectelor formate prin iradiere în metale la temperaturi scăzute, s-au construit dispozitive speciale adaptate la reactoare-piscină [52], [53]. Vom descrie aici dispozitivul utilizat de Mansel şi colab. [54] pentru studiul defectelor de iradiere în platină. În figura 2.14. este reprezentat schematic acest dispozitiv existent la Universitatea tehnică din München (Garching).

Un spectrometru Mössbauer care permite obţinerea unor spectre de înaltă calitate cu absorbantul situat într-un cîmp magnetic şi sursa în afara cîmpului a fost construit de Swartzendruber [55]. Cîmpul magnetic longitudinal este obţinut cu ajutorul unui magnet supraconductor. Temperatura absorbantului poate fi modificată în intervalul 1,5—300 K şi în mod independent temperatura sursei poate fi variată în intervalul 10—300 K. În figura 2.15 este reprezentată schiţa acestui spectrometru Mössbauer pentru măsurători în cîmp magnetic.

Mai amintim spectrometrul construit de De Waard [56], capabil să lucreze cu absorbantul la temperatura heliului lichid şi în cîmp magnetic puternic, produs cu ajutorul unui solenoid supraconductor. În prezent o serie de firme construiesc o gamă largă de vase Dewar cu magneţi supraconductori cu performanţe foarte ridicate (intensitate de cîmp magnetic pînă la 170 kOe, diametru interior al magnetului pînă la 4 cm şi o omogenitate a cîmpului pînă la $10^{-7}/cm^3$, axa magnetului în vasul Dewar putînd fi orientată vertical sau orizontal.

Scanned with OKEN Scanner

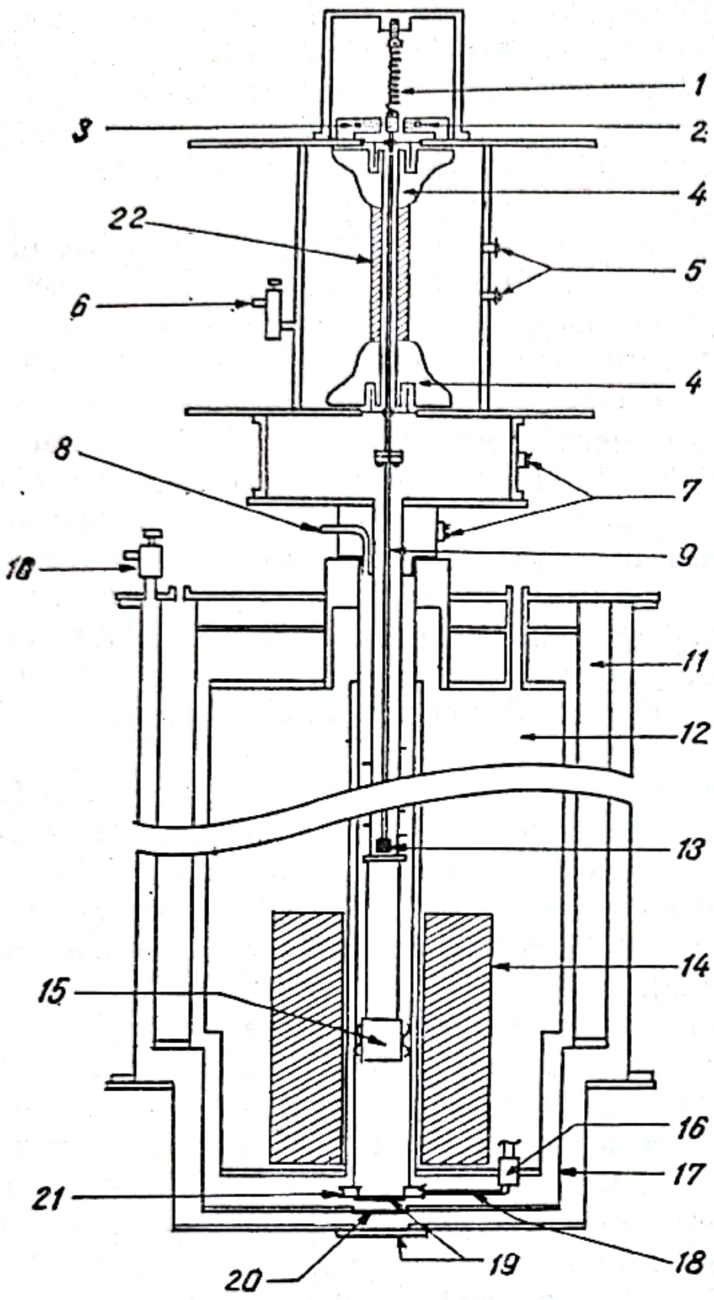


Fig. 2.15. — Spectrometru Mössbauer pentru măsurători în cîmp magnetic.
1 — arc de suspensie, *2* — bec de iluminare, *3* — fotocelulă, *4* — difuzor de acţionare, *5* — conectori etanşi, *6* — intrare pompă de vid, *7* — borne electrice, *8* — intrare heliu, *9* — tijă de acţionare a sursei, *10* — intrare pompă de vid, *11* — cămaşă de azot lichid, *12* — cameră de heliu lichid, *13* — sursă, *14* — solenoid supraconductor de NbZr, *15* — suportul probei, *16* — supapă, *17* — protecţie radiaţie, *18* — tub capilar pentru heliu, *19* — ferestre de beriliu, *20* — fereastră de mylar aluminizat, *21* — încălzitor, *22* — traductor de viteză.

2.6.4. PRECIZIA ŞI CALIBRAREA SPECTROMETRELOR MÖSSBAUER

Parametrii unui spectru Mössbauer pot fi obţinuţi cu un grad de precizie limitat de anumite erori ale spectrometrului dintre care mişcarea Doppler joacă un rol esenţial. Dintre sursele de erori datorită mişcării Doppler, amintim :

a) distorsionarea parabolică din cauza dependenţei intensităţii radiaţiei la detector de inversul pătratului distanţei faţă de sursă. Ea apare

în particular în cazul surselor mobile şi este mai accentuată dacă distanţa sursă-detector este mică. Această distorsionare poate fi eliminată prin folosirea unui absorbant mobil;

b) împrăştierea Compton, care apare în cazul cînd se emite o radiaţie de energie mare de către sursă ceea ce va conduce, de asemenea, la o distorsionare parabolică a liniei de fond;

c) deplasarea spectrului spre viteze mai mari de ordinul $dv = vD^2/16d^2$ (D fiind diametrul detectorului, iar d distanţa sursă-detector), datorită dependenţei unghiulare a efectului Doppler;

d) lărgirea intervalului corespunzător acestui canal, care depinde de constanta de calibrare (mm/s/canal), datorită variaţiei de viteză în timpul acumulării pulsurilor în canal.

Un spectrometru poate fi calibrat fie printr-o măsurare directă a vitezei pentru spectrometrele care lucrează în regim de viteză constantă, fie folosind un spectru Mössbauer pentru comparare, metodă adecvată în cazul în care se lucrează în regim de acceleraţie constantă.

Problemele legate de introducerea unor standarde şi convenţii în spectrometria Mössbauer sînt extrem de importante, întrucît compararea datelor obţinute în diferite laboratoare se poate face cu mare greutate dacă aceste date sînt raportate la etalonări diferite. S-au depus deja eforturi susţinute pentru introducerea unor standarde [59], problema rămînînd încă deschisă. Secţia de radiochimie a Biroului naţional de standarde (S.U.A.) a certificat utilizarea nitroprusiatului de sodiu ca standard pentru deplasarea izomerică a compuşilor de fier [60], [61].

O metodă absolută de calibrare o constituie utilizarea tehnicilor de interferometrie optică. Prin numărarea franjelor de la un interferometru Michelson cu o sursă de lumină laser [62], [63] sau folosind metoda figurilor *moiré* [28] cu un analizor multicanal, se poate obţine viteza pentru fiecare canal.

O metodă uşoară şi eficace pentru calibrarea vitezei unui spectrometru Mössbauer cu acceleraţie constantă (în cazul rezonanţei ^{57}Fe) constă în măsurarea spectrului magnetic hiperfin a fierului metalic pur. Această metodă s-a impus întrucît despicarea stării fundamentale în fierul metalic g_0 a fost măsurată cu mare precizie de Budnick şi colab. [64], iar odată g_0 cunoscut spectrul Mössbauer al fierului metalic poate fi folosit pentru a obţine valoarea despicării magnetice g_1 a stării excitate. Valorile cele mai exacte pentru g_0 (3,9178; 3,9176 mm/s) şi g_1 (2,2329; 2,2385; 2,2382 şi 2,2377 mm/s) pentru fierul metalic la 24,1 $\pm$ 0,5°C au fost comunicate de Spijkerman şi colab. [65].

Adesea într-o serie de laboratoare se foloseşte pentru calibrare poziţia liniilor de despicare hiperfină a ^{57}Fe în $\alpha-Fe_2O_3$ la temperatura camerei. În tabela 2.1 sînt date poziţiile liniilor de despicare hiperfină a ^{57}Fe în fier metalic pur şi în $\alpha - Fe_2O_3$ cu o precizie de $\pm$0,003 mm/s, utilizate de noi.

Tabela 2.1

Poziţiile liniilor de despicare hiperfină a ^{57}Fe în raport cu o sursă de Fe: Cu

Linia	I	II	III	IV	V	VI
Fier metalic	−5,554	−3,309	−1,064	+0,612	+2,857	+5,102
Fe_2O_3 *	−8,306	−4,566	−1,051	+1,579	+5,094	+8,394

* S-a considerat despicarea cuadrupolară $\Delta Q = 0{,}22$ mm/s.

2.7. TEHNICA ÎMPRĂŞTIERII REZONANTE

Pentru rezolvarea unor probleme specifice, metoda împrăştierii rezonante a radiaţiei gama fără recul prezintă o serie de avantaje faţă de metoda transmisiei în special cînd energia tranziţiilor Mössbauer este mare. Astfel metoda împrăştierii este utilă pentru studiul analizei suprafeţelor, al probelor foarte groase şi în cazurile cînd efectul Mössbauer este mic datorită dimensiunii probei sau a factorului f mic. Geometria optimă în experimentele de împrăştiere nu este universală, ci este dictată de problema concretă pusă. Pentru observarea radiaţiei fără recul în cazurile valorilor mici ale fracţiunii Mössbauer, este deosebit de importantă valoarea raportului efect-fond. Într-o experienţă de împrăştiere idealizată, detectorul nu vede radiaţia gama directă, ci numai pe cea provenită de la difuzant. Radiaţia împrăştiată constă din radiaţii Mössbauer, Rayleigh şi Compton. Întrucît radiaţia gama Compton împrăştiată are o energie pentru retroîmprăştiere considerabil mai mică decît energia incidentă, ea poate fi eliminată. Radiaţia Mössbauer şi cea Rayleigh îşi vor aduce astfel contribuţia de bază la fasciculul împrăştiat. După cum a arătat Debrunner şi Morrison [66], raportul dintre efect şi fond va fi determinat de raportul dintre intensitatea fasciculului Mössbauer împrăştiat I_M şi a celui Rayleigh împrăştiat I_R, care pentru un difuzant subţire este dat de

$$\frac{I_M}{I_R} = 4{,}25 \cdot 10^{10} P(\theta) \frac{a f_s f'}{(1+\alpha)^2 Z^3} \frac{E}{m_0 c^2}, \tag{2.12}$$

unde $P(\theta)$ reprezintă un factor de ordinul unităţii care depinde de spinii nivelelor nucleare care intervin în împrăştiere şi de unghiul θ, a este abundenţa izotopului Mössbauer, f_s şi f' fracţiunile fără recul ale sursei şi respectiv difuzantului, α coeficientul conversiei totale, E/m_0c^2 energia cuantei raportată la energia de repaus a electronului, iar Z numărul atomic de masă.

În realitate, din cauza prezenţei cuantelor gama de energii mai mari decît E care creează un fond continuu de împrăştiere Compton,

raportul I_M/I_R este mai mic decît cel calculat din relaţia (2.12). Un detector cu o rezoluţie bună poate însă să micşoreze mult contribuţia relativă a intensităţii Compton.

Pentru observarea rezonanţei gama în cazurile cînd fracţiunea de emisie gama fără recul este mică, este convenabil un aranjament experimental ca cel descris în figura 2.16.

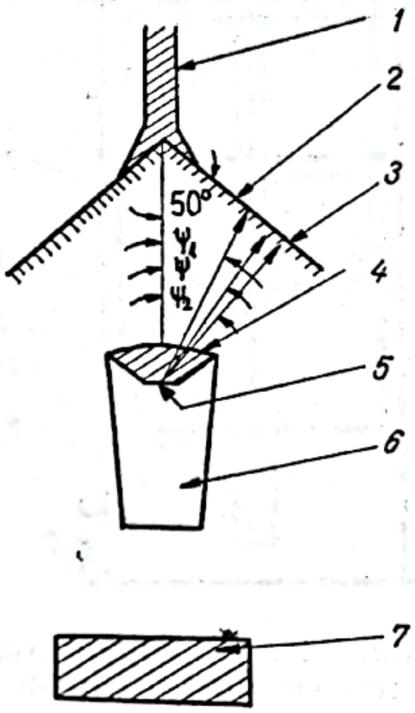


Fig. 2.16. — Geometrie de împrăştiere cu simetrie axială.
1 — tijă de aluminiu, *2* — con de aluminiu, *3* — difuzant, *4* — disc de grafit, *5* — sursă, *6* — ecran de wolfram, *7* — cristal de NaI (Tl).

Acest aranjament permite detectarea radiaţiei rezonante împrăştiate în special *retro* la unghiuri solide mari pentru radiaţia incidentă şi împrăştiată, datorită formei conice a difuzantului. În faţa difuzantului este dispusă sursa (axial-simetric), iar în spatele ei este aşezat un detector de NaI (Tl) ecranat de fasciculul gama direct cu ajutorul unui bloc de wolfram. În figura 2.17 este reprezentată mai detaliat geometria de împrăştiere de mai sus pentru măsurarea retroîmprăştierii la temperaturi scăzute [67].

Remarcăm că pereţii camerei de împrăştiere sînt căptuşiţi cu plumb pentru a se micşora fondul creat de difuzia Compton. În acest caz este mai importantă absorbţia fotoelectrică. Aceasta conduce la radiaţia Röntgen, care poate fi eliminată cu ajutorul unui discriminator de amplitudine. Tensiunea bobinei de control se foloseşte pentru a modula pulsurile provenite de la analizorul monocanal, iar spectrul rezultant este acumulat într-un analizor multicanal. În aranjamentul experimental descris, întrucît viteza difuzantului în direcţia radiaţiei gama nu este constantă, se produce o lărgire importantă a liniei. Ca şi în cazul absorbţiei, lărgimea

Scanned with OKEN Scanner

liniei pentru un difuzant subţire este dată de suma dintre lărgimea liniei sursei şi difuzantului $\Gamma + \Gamma'$, iar pentru un difuzant gros lărgimea liniei este egală cu $\beta\Gamma' + \Gamma$, unde parametrul β se determină din geometria

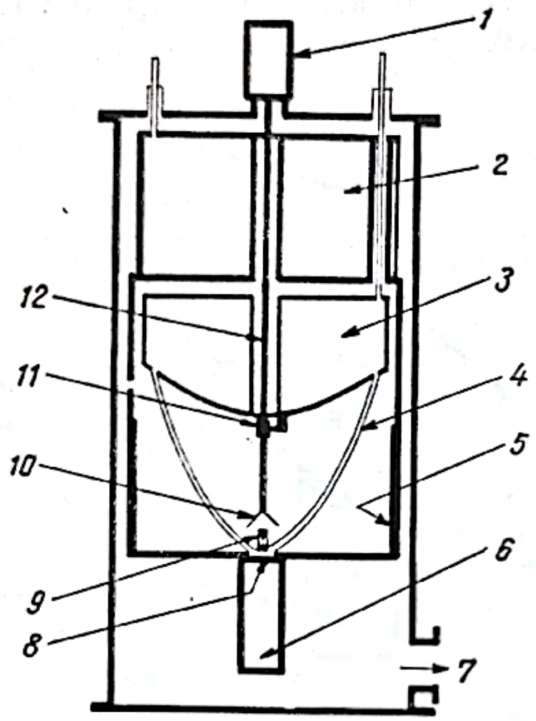


Fig. 2.17. — Aranjamentul experimental pentru măsurarea retroîmprăştierii la temperaturi scăzute. *1* — electromagnet, *2* — azot lichid, *3* — heliu lichid, *4* — tub pentru răcire cu heliu, *5* — ecrane cu plumb, *6* — detector cu scintilaţie, *7* — spre pompa de difuzie, *8* — ecrane cu wolfram, *9* — sursă, *10* — difuzant, *11* — membrană de cupru, *12* — tijă din material izolator.

experimentului [67]. În ceea ce priveşte forma liniei obţinută prin tehnica împrăştierii rezonante, vom considera această problemă în capitolul V.

2.8. UTILIZAREA CALCULATOARELOR ELECTRONICE ÎN SPECTROMETRIA MÖSSBAUER

În general, calculatoarele electronice sînt utilizate în spectrometria Mössbauer în două scopuri: determinarea parametrilor spectrelor măsurate experimental şi calculul teoretic al parametrilor spectrelor folosind diferite modele teoretice.

Scopul oricărei experienţe Mössbauer este determinarea unor mărimi fizice de care depinde forma spectrului Mössbauer.

Etapele prelucrării spectrului sînt următoarele:

a) determinarea numărului de rezonanţe din spectru. De multe ori cînd picurile sînt suprapuse sau cînd intensitatea lor este de ordinul fluctuaţiilor statistice, determinarea numărului rezonanţelor se face din considerente teoretice;

b) determinarea poziţiilor rezonanţelor v_{0i}, a lărgimii la semiînălţime Γ_i, a mărimii efectului $\varepsilon(v_{0i})$ şi a suprafeţei totale S_i;

c) determinarea erorilor standard $\sigma(v_{0i})$, $\sigma(\Gamma_i)$, $\sigma(\varepsilon_i)$ şi $\sigma(S_i)$;

d) determinarea mărimilor fizice privind starea atomului în reţea sau starea nucleului.

În rezolvarea acestor etape se folosesc tot mai larg calculatoarele electronice, prelucrarea manuală fiind făcută numai pentru determinarea unor parametrii iniţiali necesari programului de calcul utilizat.

Marea majoritate a programelor de calcul utilizează metoda celor mai mici pătrate [68]—[75].

Determinarea parametrilor $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ ai unei funcţii $f(x, \alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ care descrie spectrul experimental dat prin setul de numere de pulsuri $y_1, y_2, \ldots, y_N$, respectiv în punctele $x_1, x_2, \ldots, x_N$, se face prin minimalizarea funcţiei χ^2:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} [f(x_i, \alpha_1, \ldots, \alpha_n) - y_i]^2 P(x_i) \frac{1}{N-n}, \tag{2.13}$$

unde $P(x_i) = 1/y_i$ este ponderea punctului i.

Folosind pentru $f(x, \alpha_1, \ldots, \alpha_n)$, (pe care o vom nota în continuare cu $f(x, \bar{\alpha})$), termenii de ordin zero şi unu ai dezvoltării ei în serie Taylor în jurul unei valori iniţiale $\bar{\alpha}^0$ determinate aproximativ din spectru, condiţia de minim devine

$$\sum_{l=1}^{n} F_{lp}^0 \Delta\alpha_p^{(1)} = F_l^0, \quad l = 1, 2, \ldots, n, \tag{2.14}$$

unde

$$F_{lp}^0 = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f(x_i, \bar{\alpha})}{\partial \alpha_l}\right)_{\bar{\alpha}^0} \left(\frac{\partial f(x_i, \alpha)}{\partial \alpha_p}\right)_{\bar{\alpha}^0} P(x_i), \tag{2.15}$$

$$F_l^0 = \sum_{i=1}^{N} [f(x_i, \bar{\alpha}^0) - y_i] \left(\frac{\partial f(x_i, \bar{\alpha})}{\partial \alpha_l}\right)_{\bar{\alpha}^0} P(x_i), \tag{2.16}$$

iar $\Delta\alpha_p^{(1)} = \alpha_p^{(1)} - \alpha_p^0$ este prima corecţie la parametrii iniţiali α_p^0. Rezolvarea sistemului (2.14) se repetă înlocuind α_p^0 cu soluţia corectată $\alpha_p^{(1)}$ şi calculul se continuă pînă la satisfacerea unei condiţii de oprire.

Termenii liberi ai sistemului (2.14), depinzînd de variabilele aleatorii y_i care au o eroare statistică standard σy_i, determină o dispersie $\sigma\alpha_p$ pentru valorile parametrilor α_p. Se poate arăta că

$$(\sigma\alpha_p)^2 = F_{pp}^{(-1)}(\bar{\alpha}), \tag{2.17}$$

unde $F_{pp}^{(-1)}(\bar{\alpha})$ este al p-lea element diagonal al matricei inverse matricei F, corespunzător valorii adevărate $\bar{\alpha}$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin metoda Gauss-Newton descrisă, de determinare a parametrilor unui spectru, se obţine o convergenţă rapidă, adică mărimea χ^2 tinde cu fiecare repetare a calculului cît mai aproape de o valoare minimă. Această valoare minimă are valoarea medie 1, dacă ipotezele cu privire la numărul picurilor şi la forma spectrului au fost corecte.

Pentru a asigura convergenţa metodei şi în cazul unor parametri iniţiali, aleşi insuficient de precişi, se aplică metoda Gauss-Newton îmbunătăţită, care constă în folosirea unui coeficient G pentru corecţie:

$$\bar{\alpha}^{k+1} = \bar{\alpha}^k + G\Delta\bar{\alpha}^{k+1}, \tag{2.18}$$

în care $\Delta\bar{\alpha}^{k+1}$ este corecţia obţinută la iteraţia $k+1$, iar G este ales în aşa fel, încît să se asigure o descreştere a mărimii χ^2.

Dezavantajul metodei Gauss-Newton constă în faptul că timpul de calcul pentru o iteraţie creşte aproximativ ca n^2, în care n este numărul parametrilor. De aceea, pentru un număr mare de parametri, metoda gradienţilor este mai rapidă, însă ea nu permite calcularea directă a erorilor standard a parametrilor. Pentru ca totuşi aceste erori standard să fie calculate, se pot folosi formulele analitice următoare obţinute în lucrările [71] şi [74] pentru cazul parametrilor curbelor de tip Lorentz:

$$\begin{aligned} \sigma x_0 &= \frac{0{,}798\,\Gamma}{|\varepsilon_0|\sqrt{N_0 N_F}}, \\ \sigma\Gamma &= \frac{2{,}258\,\Gamma}{|\varepsilon_0|\sqrt{N_0 N_F}}, \\ \sigma\varepsilon_0 &= \frac{1{,}594}{\sqrt{N_0 N_F}}, \end{aligned} \tag{2.19}$$

în care σx_0, $\sigma\Gamma$ şi $\sigma\varepsilon_0$ reprezintă erorile standard ale poziţiei, lărgimii şi, respectiv, mărimii rezonanţei, N_F numărul de pulsuri al fondului, iar N_0 numărul de canale corespunzător lărgimii Γ a rezonanţei.

Timpul de calcul pentru un spectru depinde de următorii factori: numărul de puncte pe spectru N, numărul iteraţiilor efectuate, numărul parametrilor, eficienţa programului şi viteza de calcul a computerului.

În multe cazuri este necesară cunoaşterea unui număr foarte mare de parametri pentru întocmirea programului în special cînd spectrul Mössbauer este foarte complex. Întrucît fiecare rezonanţă necesită cunoaşterea a trei parametri, fiind necesari încă trei parametri pentru linia de fond, numărul parametrilor este $3N+3$, unde N este numărul rezonanţelor. Este deci necesară soluţionarea a $3N+3$ ecuaţii simultane pentru fiecare iteraţie, fapt care pretinde utilizarea unor calculatoare cu memorie mare. De aceea s-au construit programe care ţin seama de relaţiile teoretice care există între parametrii rezonanţelor Mössbauer

Scanned with OKEN Scanner

ai unui spectru. Astfel, în cazul spectrului fierului, acesta poate fi fitat cu cinci parametri (amplitudine, poziţia centroidului, semilărgimea liniei, despicarea cuadrupolară şi cîmpul magnetic) în loc de 18 parametri. Aceste programe, numite programe restrînse, sînt foarte utile în cazul cînd se dispune de calculatoare de dimensiuni medii.

În ceea ce priveşte calculul teoretic al parametrilor spectrelor, remarcăm că acesta depinde, în general, de foarte mulţi factori. Din păcate, cele mai multe din aceste dependenţe, chiar dacă primesc o formă analitică explicită, sînt complicate şi necesită întocmirea unor tabele pentru a putea fi utilizate în mod curent. Uneori este comodă aproximarea lor cu formule analitice mai simple. Factorii care influenţează parametrii formei rezonanţelor şi deci parametrii fizici vor fi analizaţi în capitolele IV şi V.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Mustachi, Nucl. Instr. Meth., **26**, 219 (1964).
2. J. Stephen, Nucl. Instr. Meth., **26**, 269 (1964).
3. P. M. Dryburgh, J. Sci. Instr., **41**, 640 (1964).
4. D. Dobrev, T. Tomov, T. Ruskov, D. Lefterov, Prib. Techn. Exp., **5**, 235 (1967).
5. C. Hohenemser, Phys. Rev., **139A**, 185 (1965).
6. S. M. Irkaev, R. N. Kuzmin, A. A. Opalenko, *Iadernii gama rezonans*, Izd. Mosk. Univ., 1970, p. 66.
7. V. A. Bryuhanov, N. N. Delyagin, R. N. Kuzmin, JETF, **46**, 137 (1964).
8. Fam-Zui-Hien, V. S. Shpineli, A. S. Viskov, Yu. N. Venevtzev, JETF, **44**, 1889 (1963).
9. P. Hannaford, C. J. Howard, J. W. G. Wignall, Phys. Letts., **19**, 257 (1965).
10. R. H. Herber, J. J. Spijkennan, J. Chem. Phys., **43**, 4057 (1965).
11. P. H. Barret, D. A. Shirley, J. Chem. Phys., **39**, 1035 (1963).
12. D. A. Shirley, M. Kaplan, P. Axel, Phys. Rev., **123**, 816 (1961).
13. Fam-Zui-Hien, V. G. Shapiro, V. S. Shpineli, JETF, **42**, 703 (1962).
14. C. E. Violet, R. Booth, Phys. Rev., **144**, 225 (1966).
15. R. E. Suyder, G. B. Beard, Phys. Letts., **15**, 264 (1965).
16. S. L. Ruby, G. M. Kalvius, Phys. Rev., **155**, 2 (1967).
17. V. A. Bryuhanov, B. Z. Jofa, V. Kothekar, S. I. Semenov, V. S. Shpineli, JETF, **53**, 1582 (1967).
18. Y. K. Lee, P. W. Keaton Jr., E. T. Ritter, J. C. Walker, Phys. Rev., **139A**, 185 (1965).
19. G. Czjzek, J. L. C. Ford, F. E. Obenshain, D. Seyboth, Phys. Letts., **19**, 673 (1966).
20. D. Seyboth, F. E. Obenshain, G. V. Czjzek, Phys. Rev. Letts., **14**, 954 (1965).
21. F. E. Obenshain, H. H. F. Wegener, Phys. Rev., **121**, 1344 (1961).
22. U. Shimony, Nucl. Instr. Meth., **37**, 350 (1965).
23. C. Proţop, C. Nistor, Rev. Roum. Phys., **12**, 653 (1967).
24. G. A. Bîkov, Fam-Zui-Hien, JETF, **43**, 909 (1962).
25. R. M. Housley, N. E. Erickson, Y. G. Dash, Nucl. Instr. Meth., **27**, 29 (1964).
26. Y. Bara, A. Z. Hrynkiewicz, P. S. Kulgaweruk, H. Lizurej, Nucleonika, **7**, 135 (1962).
27. H. Maier-Leibnitz, *Proceedings of the Second International Conference on the Mössbauer Effect*, New York—Londra, John Wiley and Sons, Inc., 1962, p. 49.
28. P. A. Flinn, Rev. Sci. Instr., **34**, 1422 (1963).
29. C. W. Kocher, Rev. Sci. Instr., **36**, 1018 (1965).
30. F. W. D. Woodhams, J. Sci. Instr., **44**, 225 (1967).
31. K. P. Aleşin, I. I. Dukaşevici, V. V. Skliarevski, Prib. Tech. Exp., **2**, 53 (1967).
32. R. Ruscu, Rev. Roum. Phys., **14**, 1171 (1969).
33. R. Katano, Nucl. Instr. Meth., **83**, 187 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

34. Y. Hazony, Rev. Sci. Instr., **38**, 1760 (1967).
35. V. Beltran-Lopez, Nucl. Instr. Meth., **81**, 195 (1970).
36. R. S. Preston, W. P. Mp. Dowell, Nucl. Instr. Meth., **81**, 285 (1970).
37. S. L. Ruby, D. I. Bolef, Phys. Rev. Letts., **5**, 5 (1960).
38. R. Gerson, W. S. Deno, Rev. Sci. Instr., **36**, 1344 (1965).
39. J. J. Ezop, J. W. Haffner, Trans. An. Nucl. Soc., **5**, 285 (1962).
40. D. I. Bolef, J. Mishory, Appl. Phys. Letts., **11**, 321 (1967).
41. K. Schmidt, C. Dierieck, J. P. Lagant, Nucl. Instr. Meth., **81**, 211 (1970).
42. P. Mitrofanov, M. V. Plotnikov, V. S. Shpineli, JETF, **48**, 791 (1965).
43. F. J. Lynch, J. B. Baumgardner, *Proceedings of the Second International Conference on the Mössbauer Effect*, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1962, p. 54.
44. W. Kerler, W. Neuwirth, Z. Phys., **167**, 176 (1962).
45. T. Bressani, P. Brovetto, E. Chiavassa, Nucl. Instr. Meth., **47**, 164 (1967).
46. E. Kankeleit, Rev. Sci. Instr., **35**, 194 (1964).
47. M. Bornaz, G. Filoti, A. Gelberg, V. Grabari, C. Nistor, Nucl. Instr. Meth., **40**, 61 (1966).
48. G. Kaindl, M. R. Maier, H. Schaller, F. Wagner, Nucl. Instr. Meth., **66**, 277 (1968).
49. R. V. Pound, G. B. Benedek, R. Dreyer, Phys. Rev. Letts., **7**, 405 (1961).
50. D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. De Pasquali, H. G. Drickamer, H. Frauenfelder, Phys. Rev., **135A**, 1604 (1964).
51. P. Debruner, R. W. Vanghan, A. R. Champion, J. Cohen, J. Moyzis, H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instr., **37**, 1310 (1966).
52. D. R. Doll, H. Meissner, N. Riehl, W. Schilling, F. Schmeissner, Z. Angew. Phys., **17**, 321 (1964).
53. H. Meissner, W. Schilling, H. Wenzl, Euronuclear, **2**, 277 (1965).
54. W. Mansel, G. Vogl, W. Vogl, H. Wenzl, D. Barb, Phys. Stat. Sol., **40**, 461 (1970).
55. L. J. Schwartzendruber, Nucl. Instr. Meth., **69**, 101 (1969).
56. H. De Waard, J. Heberle, Phys. Rev., **136B**, 1615 (1964).
57. G. K. Wertheim, Phys. Today, **20**, 31 (1967).
58. R. Riesenman, J. Steger, E. Kostiner, Nucl. Instr. Meth., **72**, 109 (1969).
59. R. H. Herber, *Mössbauer Effect Methodology*, **6**, 3, (1971).
60. J. J. Spijkerman, D. K. Snedicker, F. C. Ruega. J. R. De Voe, N.B.S. Misc. Pub., 260—13 (1967).
61. R. W. Grant, R. M. Housley, U. Gonser, Phys. Rev., **178**, 523 (1969).
62. J. R. De Voe, Ed. N.B.S. Tech. Note, *276*, 84 (1966).
63. R. Fritz, D. Schulze, Nucl. Instr. Meth., **62**, 317 (1963).
64. J. I. Budnick, L. J. Bruner, R. J. Blume, B. L. Boyd, J. Appl. Phys., **32**, 1205 (1961).
65. J. J. Spijkerman, J. R. De Voe, J. C. Travis, *Standard Reference Materials*: *Standards for Mössbauer Spectroscopy*, NBS Special Report 260—20 (1970).
66. P. Debrunner, R. J. Morrison, Rev. Sci. Instr., **36**, 145 (1965).
67. P. Debrunner, H. Frauenfelder, *Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics*, Viena, 1966, p. 58.
68. L. Grodzine, Y. M. Chow, Phys. Rev., **142**, 86 (1966).
69. S. L. Ruby, M. Selig, Phys. Rev., **147**, 348 (1968).
70. B. J. Duke, T. C. Gibb, J. Chem. Soc., **1**, 1478 (1967).
71. C. Nistor, C. Protop, G. Martin, St. cerc. fiz., **20**, 117 (1968).
72. A. Gavron, D. Kedem, T. Rothem, Nucl. Instr. Meth., **81**, 213 (1968).
73. M. F. Bent, B. I. Presson, D. C. Agresti, Computer Phys. Comm., **1**, 67 (1969).
74. C. Nistor, A. Druker, Anal. Univ. Buc. (Fiz.), **19**, 27 (1970).
75. C. Nistor, C. Lulea, Anal. Univ. Buc. (Fiz), **19**, 35 (1970).
76. R. L. Mössbauer, W. H. Wiedeman, Z. Phys., **158**, 33 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 3

TEORIA CUANTICĂ A EFECTULUI MÖSSBAUER

3.1. SISTEMUL CUANTIC IMPLICAT ÎN EFECTUL MÖSSBAUER

După cum s-a arătat în capitolul I, ideea de bază pentru explicarea efectului Mössbauer este faptul că într-un solid, nucleul emiţător este legat rigid în cristal, deci la emisia cuantei gama impulsul de recul este preluat de centrul de masă al cristalului, iar energia de recul este preluată de ansamblul de oscilatori ai cristalului, modificînd energia lui internă. Prin urmare, în tratarea cuantică trebuie să se ia în considerare un sistem cuantic format din nucleu, reţeaua cristalină şi fotonul emis (sau absorbit). Interacţiunea dintre nucleele care alcătuiesc reţeaua cristalină şi cîmpul electromagnetic are ca efect apariţia proceselor gama de emisie, absorbţie sau împrăştiere.

Considerînd că sistemul cuantic se află într-o stare staţionară, deci are o valoare energetică bine determinată la orice moment, t, înseamnă că vom avea de rezolvat o ecuaţie Schrödinger atemporală, în care hamiltonianul total va descrie mişcarea nucleonilor din nuclee, mişcarea nucleelor care alcătuiesc reţeaua cristalină considerate ca puncte materiale şi mişcarea electronilor în jurul nucleelor. În consecinţă, funcţia de undă va depinde de coordonatele tuturor nucleonilor $x_i^{(sl)}$, de coordonatele tuturor nucleelor din reţea $R^{(sl)}$ (s numerotează atomul, iar l vectorul de poziţie al unei celule) şi de coordonatele tuturor electronilor atomici $r_p^{(sl)}$.

Ţinînd cont că forţele nucleare sînt mult mai puternice decît forţele de interacţiune dintre atomi, că sînt de distanţă scurtă de acţiune şi, în plus, presupunînd că avem de-a face cu oscilaţii mici ale nucleelor în jurul poziţiilor lor de echilibru, deci că micşarea electronilor nu este influenţată de mişcarea nucleelor, vom putea scrie pentru funcţia de undă a ansamblului cuantic considerat

$$\psi = \psi_{\text{electr}}\,(r_p^{(sl)})\;\psi_{\text{reţea}}\,(R^{(sl)})\;\psi_{\text{nucleu}}\,(x_i^{(sl)}), \tag{3.1}$$

cu alte cuvinte am factorizat funcţia de undă a sistemului cuantic în raport cu mişcarea electronilor, $\psi_{\text{electr}}\,(r_p^{(sl)})$, cu mişcarea centrelor de masă ale nucleelor, $\psi_{\text{reţea}}\,(R^{(sl)})$, şi cu mişcarea nucleonilor care formează nucleul dat, $\psi_{\text{nucleu}}\,(x_i^{(sl)})$.

Problema pusă se reduce deci la rezolvarea a trei ecuaţii Schrödinger : una a ansamblului de electroni (problemă care nu ne va interesa în cele ce urmează), una care descrie mişcarea ansamblului de nuclee ce alcă-

tuiesc reţeaua cristalină şi, în sfîrşit, o ultimă ecuaţie care descrie ansamblul de nucleoni ce formează nucleul dat. Prin urmare, ecuaţiile care vor prezenta interes pentru noi sînt următoarele:

$$(3.2)\quad \left\{\sum_{(sl)}\left[-\frac{\hbar^2}{2M_{sl}}\Delta_R^{(sl)}+\left(\sum_{(sl)}U(\boldsymbol{R}^{(sl)}-\boldsymbol{R}^{(s'l')})\right)\right]\right\}\psi_{\text{reţea}}=E_{\text{reţea}}\,\psi_{\text{reţea}},$$

$$(3.3)\quad \left\{\sum_{(sl,}\sum_{i=1}^{A_{(sl)}}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}}\Delta_{x_i}^{(sl)}+U_{\text{nucleoni}}\right]\right\}\psi_{\text{nucleu}}=E_{\text{nucleu}}\,\psi_{\text{nucleu}},$$

unde $A_{(sl)}$ reprezintă numărul de nucleoni din nucleul (sl), iar $\mathcal{M}$ masa unui nucleon. În cele ce urmează vom discuta pe rînd cîteva aspecte legate de forma hamiltonienilor care intervin în cele două ecuaţii, determinarea funcţiilor proprii şi a energiilor proprii corespunzătoare.

Pentru rezolvarea ecuaţiei (3.2) se utilizează un model în care reţeaua cristalină se consideră ca fiind formată dintr-o mulţime de oscilatori armonici care execută o mişcare de vibraţie termică în jurul poziţiilor de echilibru.

3.1.1. CUANTIFICAREA VIBRAŢIEI REŢELEI CRISTALINE

Să considerăm vibraţia termică a atomilor situaţi într-o reţea cubică ideală. Deplasarea atomului (sl) de la poziţia de echilibru $\boldsymbol{R}_0^{(sl)}$ este dată de vectorul $\boldsymbol{u}^{(sl)}$ de componente carteziene $u_i^{(sl)}$, unde $i=1,2,3$. Se presupune că energia potenţială U a cristalului este funcţie numai de deplasările $u_i^{(sl)}$ (nu depinde de viteze şi de spini); atunci în aproximaţia armonică ea este definită numai de termenii pătratici în dezvoltarea după puterile deplasării:

$$(3.4)\quad U(u_i^{(sl)})=\frac{1}{2}\sum_{(sl)i,\,(s'l')j}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_i^{(sl)}\,\partial u_j^{(s'l')}}\right)_0 u_i^{(sl)}\,u_j^{(s'l')}.$$

Ecuaţia clasică de mişcare pentru atomul (sl) de masă M_s are forma

$$(3.5)\quad M_s\,\ddot{u}_i^{(sl)}+\sum_{(s'l')j}G_{ij}(sl,s'l')\,u_j^{(s'l')}=0,$$

unde s-a notat

$$(3.6)\quad G_{ij}(sl,s'l')=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_i^{(sl)}\,\partial u_j^{(s'l')}}\right)_0.$$

Soluţia particulară a ecuaţiei de mişcare (3.5) se poate scrie sub forma unei unde elastice :

$$u^{(sl)} = e_{q\lambda}\, e^{iqR_0^{(sl)} \pm i\omega_\lambda(q)t}, \tag{3.7}$$

unde q este vectorul de undă, iar $e_{q\lambda}$ vectorul unitar al polarizării caracterizată prin indicele de polarizare λ. Frecvenţele proprii $\omega_\lambda(q)$ se găsesc din ecuaţia caracteristică

$$\sum_j D_{ij}(q)\, e_{\alpha j} = M\omega_\alpha^2 e_{\alpha i}; \qquad \alpha = (q,\ \lambda), \tag{3.8}$$

care se obţine după înlocuirea ecuaţiei (3.7) în ecuaţia (3.5).

Matricea

$$D_{ij}(q) \equiv \sum_{s'l'} G_{ij}(sl, s'l')\, e^{iq[R_0^{(s'l')} - R_0^{(sl)}]} \tag{3.9}$$

are trei linii şi trei coloane. Condiţia de a avea soluţii nebanale este anularea determinantului sistemului de ecuaţii (3.8)

$$|M\omega_\alpha^2\delta_{ij} - D_{ij}(q)| = 0, \tag{3.10}$$

care reprezintă o ecuaţie cubică şi din care rezultă că fiecărui vector de undă q îi corespund trei valori proprii reale $\omega_\lambda^2(q)$. unde $\lambda = 1, 2, 3$, sau şase vibraţii normale dacă se ţine cont de cele două semne posibile ale lui ω. Folosind condiţia de periodicitate, se poate arăta că într-un cristal cu N celule monoatomice există N valori q diferite şi, prin urmare, $6N$ vibraţii normale care sînt soluţii liniar-independente ale ecuaţiei (3.8). Soluţia generală a acestei ecuaţii conţine $6N$ constante de integrare, care depind de poziţia şi de viteza iniţială a fiecărui atom. De aceea fiecare soluţie particulară $u^{(sl)}(t)$ poate fi reprezentată ca o suprapunere de $6N$ vibraţii normale diferite, de tipul (3.7)

$$u^{(sl)}(t) = \left(\frac{\hbar}{2M_s N}\right)^{1/2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{e_\alpha}{\omega_\alpha^{1/2}} (b_\alpha\, e^{iq_\alpha R_0^{(sl)}}\, e^{-i\omega_\alpha t} + b_\alpha^*\, e^{-iq_\alpha R_0^{(sl)}}\, e^{i\omega_\alpha t}). \tag{3.11}$$

Pentru prescurtare s-a introdus un singur indice α în locul perechii (q, λ). Funcţia hamiltoniană se defineşte prin relaţia

$$H_{\text{reţea}} = \frac{M_s}{2} \sum_{(sl)} \dot{u}^{(sl)}\, u^{(sl)} + \frac{1}{2} \sum_{(sl)i,\ (s'l')j} G_{ij}(sl, s'l')\, u_i^{(sl)}\, u_j^{(s'l')}, \tag{3.12}$$

care, ţinînd cont de (3.11), primeşte forma

$$H_{\text{reţea}} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2}(b_\alpha b_\alpha^* + b_\alpha^* b_\alpha). \tag{3.13}$$

Trecerea la mecanica cuantică se realizează dacă amplitudinile b_α şi b_α^* se consideră operatori; $\hat{b}_\alpha$ şi $i\hat{b}_\alpha^*$ vor fi mărimi canonic conjugate, denumiţi operatori de anihilare, respectiv de creaţie, care satisfac relaţiile de comutare ale lui Heisenberg:

$$\begin{aligned} &\hat{b}_\alpha \hat{b}_{\alpha'}^* - \hat{b}_{\alpha'}^* \hat{b}_\alpha = \delta_{\alpha\alpha'}, \\ &\hat{b}_\alpha \hat{b}_{\alpha'} - \hat{b}_{\alpha'} \hat{b}_\alpha = \hat{b}_\alpha^* \hat{b}_{\alpha'}^* - \hat{b}_{\alpha'}^* \hat{b}_\alpha^* = 0. \end{aligned} \tag{3.14}$$

Prima din aceste relaţii ne permite să transcriem hamiltonianul (3.13) sub forma

$$\hat{H}_{\text{reţea}} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \hbar\omega_\alpha \left(\hat{b}_\alpha^* \hat{b}_\alpha + \frac{1}{2}\right); \tag{3.15}$$

Operatorul

$$\hat{n}_\alpha = \hat{b}_\alpha^* \hat{b}_\alpha \tag{3.16}$$

se numeşte operator de ocupare sau operator număr de particule. Se poate arăta uşor că valorile proprii n_α ale operatorului $\hat{n}_\alpha$ sînt $n_\alpha = 0, 1, 2, \ldots$ şi, prin urmare, valorile proprii ale operatorului energiei se determină prin relaţia

$$E_{\{n_\alpha\}} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \hbar\omega_\alpha \left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right), \tag{3.17}$$

care reprezintă o sumă a energiilor oscilatorilor independenţi. În problema vibraţiei reţelei cristaline, cuanta de energie $\hbar\omega_\alpha$ se consideră ca o excitare elementară, denumită *fonon*. De aceea numărul n_α poate fi interpretat ca numărul fononilor cu energia

$$E_\alpha = \hbar\omega_\alpha \tag{3.18}$$

şi cvaziimpulsul

$$p_\alpha = \hbar q_\alpha, \tag{3.19}$$

iar starea întregului cristal cu energia $E_{\{n_\alpha\}}$ poate fi considerată ca o stare a gazului fononic, caracterizat printr-un set de numere de fononi n_α, notat cu $\{n_\alpha\}$. Funcţiile proprii $|n_\alpha(q)>$ ale operatorului $\hat{n}_\alpha$ sînt independente pentru diferiţii α, iar funcţia de undă pentru întregul cristal se defineşte prin produsul

$$\psi_{\text{reţea}} = \prod_{\alpha=1}^{3N} |n_\alpha(q)>, \tag{3.20}$$

care, pentru simplitate, în cele ce urmează o vom scrie sub forma

$$\psi_{\text{reţea}} = |\ldots n_\alpha(q) \ldots>. \tag{3.21}$$

3.1.2. CUANTIFICAREA CÎMPULUI ELECTROMAGNETIC

Analog cazului cuantificării reţelei cristaline, cîmpul electromagnetic poate fi descris de un ansamblu de oscilaţii armonice. După cum se ştie, potenţialul vector $\boldsymbol{A}$ satisface ecuaţia undelor

$$\Delta \boldsymbol{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{A}}{\partial t^2} = 0, \tag{3.22}$$

ale cărei soluţii generale reprezintă o suprapunere de unde plane monocromatice:

$$\boldsymbol{A} = \sum_{\boldsymbol{k}} [\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{k}}\, e^{i(\boldsymbol{kr}-\omega t)} + \boldsymbol{A}^*_{\boldsymbol{k}}\, e^{-i(\boldsymbol{kr}-\omega t)}], \tag{3.23}$$

unde $\boldsymbol{k}$ este vectorul de undă. Cîmpul electric şi, respectiv, cel magnetic se pot scrie sub forma

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} = i\sum_{\boldsymbol{k}\lambda}\frac{\omega}{c}\boldsymbol{e}_\lambda\,[A_{\boldsymbol{k}\lambda}\, e^{i(\boldsymbol{kr}-\omega t)} - A^*_{\boldsymbol{k}\lambda}\, e^{-i(\boldsymbol{kr}-\omega t)}], \tag{3.24}$$

$$\boldsymbol{H} = \nabla \times \boldsymbol{A} = i\sum_{\boldsymbol{k}\lambda}(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{e}_\lambda)\,[A_{\boldsymbol{k}\lambda}\, e^{i(\boldsymbol{kr}-\omega t)} - A^*_{\boldsymbol{k}\lambda}\, e^{-i(\boldsymbol{kr}-\omega t)}], \tag{3.25}$$

unde $\boldsymbol{e}_\lambda$ sînt vectorii de polarizare. Energia cîmpului electromagnetic cuprins într-o cutie cubică de volum V poate fi uşor calculată şi conduce la expresia

$$E_{cem} = \frac{V}{4\pi}\sum_{\boldsymbol{k}\lambda} k^2\,(A^*_{\boldsymbol{k}\lambda}\,A_{\boldsymbol{k}\lambda} + A_{\boldsymbol{k}\lambda}\,A^*_{\boldsymbol{k}\lambda}). \tag{3.26}$$

Scanned with OKEN Scanner

Să facem transformarea canonică

$$A_{k\lambda} = \left(\frac{2\pi}{Vk^2}\right)^{1/2}\left[\frac{p_{k\lambda}}{\sqrt{\mu}} - i\omega_\lambda \sqrt{\mu}\, q_{k\lambda}\right], \tag{3.27}$$

unde $q_{k\lambda}$, $p_{k\lambda}$ reprezintă componentele λ ale coordonatei şi, respectiv, ale impulsului canonic pentru un k dat. Energia cîmpului electromagnetic se va scrie sub forma

$$E_{cem} = \sum_{k\lambda}\left[\frac{p_{k\lambda}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_\lambda}{2} q_{k\lambda}^2\right]. \tag{3.28}$$

Se observă că, utilizînd transformarea (3.27), energia cîmpului electromagnetic se poate scrie ca o sumă de energii ale unor oscilatori armonici fictivi de masă μ. Transformarea inversă a lui (3.27), cu

$$B_{k\lambda} = \left(\frac{Vk^2}{2\pi\,\omega_\lambda \hbar}\right)^{1/2} A_{k\lambda}, \tag{3.29}$$

va da

$$p_{k\lambda} = \sqrt{\frac{\mu\omega_\lambda\hbar}{4}}\,(B_{k\lambda} + B_{k\lambda}^*), \tag{3.30}$$

$$q_{k\lambda} = -\,i\sqrt{\frac{\hbar}{4\mu\omega_\lambda}}\,(B_{k\lambda} - B_{k\lambda}^*).$$

Trecînd de la fizica clasică la cea cuantică, avem

$$\hat{H}_{cimp} = \sum_{k\lambda}\frac{\hbar\omega_\lambda}{2}\,[\hat{B}_{k\lambda}\hat{B}_{k\lambda}^* + \hat{B}_{k\lambda}^*\hat{B}_{k\lambda}]. \tag{3.31}$$

Operatorii $\hat{B}_{k\lambda}^*$, $\hat{B}_{k\lambda}$ sînt operatori de creare, respectiv de anihilare a unei cuante electromagnetice. Operatorul număr de ocupare:

$$\hat{N}_{k\lambda} = \hat{B}_{k\lambda}^*\hat{B}_{k\lambda}, \tag{3.32}$$

va fi diagonalizat de funcţiile de undă care exprimă numărul cuantelor într-o stare $k\lambda$, adică de $|N_\lambda(k)>$. Funcţiile proprii $|N_\lambda(k)>$ sînt independente pentru diferiţii λ, iar funcţia de undă pentru cîmpul electromagnetic se defineşte prin produsul

$$\psi_{cimp} = \prod_\lambda |N_\lambda(k)>, \tag{3.33}$$

care, pentru simplitate, se va scrie sub forma

$$\psi_{\text{cîmp}} = |\ldots N_\lambda(k)\ldots> . \tag{3.34}$$

valorile proprii ale operatorului (3.31) fiind

$$E_{\text{cîmp}} = \sum_{\lambda k} \hbar\omega_\lambda \, N_\lambda(k), \tag{3.35}$$

unde s-a neglijat energia oscilaţiilor de zero.

3.1.3. INTERACŢIUNEA DINTRE NUCLEE ŞI CÎMPUL ELECTROMAGNETIC

În ecuaţia (3.3), operatorul energie potenţială U_{nucleoni} este o caracteristică atît a intensităţii interacţiunii dintre nucleoni, cît şi a interacţiunii dintre nucleoni şi eventualele cîmpuri statice existente la nucleu. Aceste cîmpuri pot fi date de cîmpul electric al sarcinilor ionilor vecini şi de prezenţa unui cîmp magnetic extern sau intern. Datorită prezenţei acestor cîmpuri, starea descrisă de funcţia de undă a unui nucleu (sl) pentru o stare j nu va fi o stare pură, ci, în general, una amestecată [1]. Deci funcţia de undă a unui nucleu (sl) pentru o stare j va fi dată de o suprapunere de funcţii pure care depind de spinul $I^{(sl)}$ a stării nucleare şi proiecţiile sale m_I pe axele de cuantificare :

$$\psi_{(I^{sl}),\, j)} = \sum_{m_I^{(sl)}} C^{m_I^{(sl)}}_{(I^{(sl)},\, j)} \, |I^{(sl)}\, m_I^{(sl)}> . \tag{3.36}$$

Aici $C^{m_I^{(sl)}}_{(I^{(sl)}\, j)}$ reprezintă ponderi care depind de parametri cîmpurilor statice la nucleu şi satisfac condiţia de normare

$$\sum_{m_I^{(sl)}} |C^{m_I^{(sl)}}_{(I^{(sl)}\, j)}|^2 = 1, \tag{3.37}$$

unde j este una dintre stările nucleare energetic distincte. Pentru cazul unor cîmpuri interne la nucleu, care ridică complet degenerarea, fiecare stare nucleară $|I^{(sl)}\, j>$ va fi o stare pură. Modul în care se determină funcţia de undă (3.36) va fi discutat pe larg în capitolul IV, § 4.5, în legătură cu problema intensităţii tranziţiilor Mössbauer în cazul existenţei interacţiunilor hiperfine.

Să lărgim acum situaţia fizică şi să considerăm şi un foton gama. Din punct de vedere fizic, între nucleu şi cîmpul electromagnetic purtat de foton va avea loc o interacţiune care poate fi descrisă matematic prin introducerea în hamiltonianul care descrie mişcarea nucleonilor a expresiei

$$\hat{p}_{x_i^{(sl)}} \to \hat{p}_{x_i^{(sl)}} - \frac{e_i}{c} \hat{A}_{(x_i^{(sl)})} \, e^{ikR^{(sl)}}, \tag{3.38}$$

unde $\hat{A}$ este operatorul potenţial vector al cîmpului electromagnetic asociat fotonului gama, iar e_i sarcina nucleonului i. Prin ridicare la putere şi ordonare după puterile $\frac{e_i}{c}$ a noului impuls, vom obţine următorul hamiltonian [2]:

$$\frac{(\hat{p}_{x_i^{(sl)}})^2}{2\mathcal{M}} \to \frac{1}{2\mathcal{M}} \left[(\hat{p}_{x_i^{(sl)}})^2 - \frac{e_i}{c} (\hat{p}_{x_i^{(sl)}} \hat{A} + \hat{A} \hat{p}_{x_i^{(sl)}}) \, e^{ikR^{(sl)}} + 0\left(\frac{e_i^2}{c^2}\right) \right], \tag{3.39}$$

deci pentru hamiltonianul întregului ansamblu se obţine expresia

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{nucl}} + \hat{H}_{\text{cîmp}} + \hat{H}'. \tag{3.40}$$

Din expresia (3.40) se observă că hamiltonianul ansamblului (nucleu, cîmp electromagnetic) este format din hamiltonianul nucleului liber, hamiltonianul cîmpului electromagnetic liber şi un hamiltonian de interacţiune, care are forma

$$\hat{H}' = \sum_k \{e^{ikR^{(sl)}} \hat{H}_1(k) + \text{c.c.}\}, \tag{3.41}$$

unde

$$\hat{H}_1(k) = \sum_x (\hat{A}_k \, j(x) \, e^{ikx}, \tag{3.42}$$

cu $j(x)$ notîndu-se curentul nuclear datorat mişcării nucleonilor în nucleul (sl).

În consecinţă, hamiltonianul ansamblului nucleu-reţea-cîmp electromagnetic este

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \tag{3.43}$$

unde

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{nucl}} + \hat{H}_{\text{reţea}} + \hat{H}_{\text{cîmp}}. \tag{3.43'}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a determina probabilitatea ca în decursul unui proces γ sistemul să treacă din starea inițială $|I>$ în starea finală $|F>$, vom aplica teoria perturbațiilor dependente de timp în reprezentarea Schrödinger, reprezentare în care evoluția în timp a sistemului este dată de dependența temporală a funcției lui de undă. Conform teoriei perturbațiilor dependente de timp, funcția de undă perturbată a sistemului este o combinație liniară a funcțiilor neperturbate

$$\psi(t) = \sum_m a_m(t)\ \psi^0(t), \tag{3.44}$$

unde $\psi^0(t)$ satisface ecuația

$$\hat{H}_0\psi^0(t) = i\hbar \frac{\partial \psi^0}{\partial t}. \tag{3.45}$$

Funcția de undă neperturbată este un produs al funcțiilor de undă ale nucleului, rețelei și cîmpului electromagnetic cu un factor exponențial temporal. Din ecuația (3.45) obținem ecuația diferențială satisfăcută de coeficienții $a_m(t)$

$$i\hbar\ \dot{a}_{m'} = \sum_m a_m\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_m)t} < m'|\hat{H}'|m>. \tag{3.46}$$

Probabilitatea de tranziție dintr-o stare I în alta F va fi dată de $|a_F(\infty)|^2$. Întrucît sistemul poate avea o mulțime de stări finale, atunci probabilitatea tranziției de la I la orice stare F este

$$W_e = \sum_{I'} \delta_{II'} \sum_F a_F(\infty)\ a_F^*(\infty). \tag{3.47}$$

Simbolul Kronecker a fost introdus pentru a pune în evidență faptul că starea I este ocupată de un sistem cu ponderea 1. În cazul general însă, starea este o stare ocupată cu o pondere diferită de unitate (situație posibilă cînd ea provine din dezexcitarea altui nivel). În acest caz ponderea este dată de un element al matricei de densitate $\rho_{II'}$ (vezi, de exemplu, [2]), iar probabilitatea de tranziție a sistemului de la o stare I la orice stare F devine

$$W_e = \sum_I \rho_{II'} \sum_F a_F(\infty)\ a_F^*(\infty). \tag{3.47'}$$

De asemenea, probabilitatea totală de tranziție a sistemului de la orice stare I la orice stare F va fi

$$W_e = \sum_{II'} \rho_{II'} \sum_F a_F(\infty)\ a_F^*(\infty). \tag{3.47''}$$

Scanned with OKEN Scanner

Observăm că $a_F(\infty)$ şi $a_F^*(\infty)$ depind de stări iniţiale diferite, deci în relaţiile (3.47′) şi (3.47″) nu se poate scrie simplu $|a_F(\infty)|^2$, ci $|a_F(\infty)a_F^*(\infty)|$. În secţiunile următoare vom determina probabilitatea de emisie, de absorbţie şi de împrăştiere gama pe nucleele unei reţele cristaline în prezenţa unor cîmpuri hiperfine statice considerînd că matricea-densitate este $\delta_{II'}$.

3.2. PROBABILITATEA DE EMISIE ŞI DE ABSORBŢIE

Probabilitatea de emisie a unui foton γ cu vector de undă $\boldsymbol{k}'$ şi polarizare λ' de către un nucleu situat într-o reţea cristalină este dată conform teoriei perturbaţiilor dependente de timp, de modulul pătrat al soluţiei ecuaţiei :

$$i\hbar\,\dot{a}_F(t) = a_I < F|\hat{H}'|I > e^{\frac{i}{\hbar}(E_F - E_I)t}. \tag{3.48}$$

În această ecuaţie, funcţiile de undă implicate în tranziţie sînt

$$\psi_I^{(0)}(t) = |I> e^{-\frac{it}{\hbar}E_I} =$$

$$= |I_e\, i>|\ldots n_\alpha^0\ldots>|\ldots N_\lambda(k)\ldots N_{\lambda'}(k')\ldots> e^{-\frac{it}{\hbar}E_I}$$

$$\psi_F^{(0)}(t) = |F> e^{-\frac{it}{\hbar}E_F} = \tag{3.49}$$

$$= |I_g\, j>|\ldots n_\alpha\ldots>|\ldots N_\lambda(k)\ldots N_{\lambda'}(k')+1\ldots> e^{-\frac{it}{\hbar}E_F},$$

unde energiile E_I şi, respectiv E_F au expresiile

$$E_I = E_0 + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha^0 + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\lambda k}\hbar\omega_\lambda(k)\,N_\lambda(k), \tag{3.50}$$

$$E_F = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\lambda k}{}' \hbar\omega_\lambda(k)\,N_\lambda(k) + \hbar\omega_{\lambda'}(k')\;(N_{\lambda'}(k')+1),$$

unde E_0 reprezintă distanţa energetică dintre nivelele nucleare implicate în emisie. Suma primată însemnează că însumarea se face după toate valorile $(\lambda k) \neq (\lambda' k')$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a rezolva ecuaţia (3.48) vom considera că starea excitată are un timp de viaţă $\tau = \frac{\hbar}{\gamma}$, unde γ are semnificaţia lărgimii nivelului nuclear excitat $|I_e\, i>$, prin urmare

$$a_I = e^{-\frac{\gamma}{2\hbar}t}, \tag{3.51}$$

unde am presupus că $a_m(0) = \delta_{mI}$. Integrînd ecuaţia (3.48), obţinem

$$a_F(\infty) = \frac{<F|H'|I>}{(E_F - E_I) + i\frac{\gamma}{2}}. \tag{3.52}$$

Considerînd că reţeaua se află în echilibru la temperatura T, probabilitatea de emisie a tuturor nucleelor din reţea, presupuse identice, va fi [3]

$$W_e = \sum_{\{n_\alpha^0\}} \sum_{\{n_\alpha\}} g(T, n_\alpha^0)\, |\tilde{a}_F(\infty)|^2, \tag{3.53}$$

unde

$$\tilde{a}_F(\infty) = \sum_{(sI)} \frac{<F|H'|I>}{(E_F - E_I) + i\frac{\gamma}{2}}, \tag{3.54}$$

iar $g(T, n_\alpha^0)$ este funcţia de distribuţie a lui Gibbs pentru fononi care are expresia

$$g(T, n_\alpha^0) = \frac{e^{-\frac{n_\alpha^0 \hbar\omega_\alpha}{kT}}}{\sum\limits_{\{n_\alpha^0\}} e^{-\frac{n_\alpha^0 \hbar\omega_\alpha}{kT}}} = \frac{1}{Z} <n_\alpha^0|\, e^{-\frac{\hat{H}_{\text{ret.}}}{kT}}\, |n_\alpha^0>. \tag{3.55}$$

Ţinînd cont de (3.47) şi de identitatea

$$\frac{1}{(E_F - E_I)^2 + \gamma^2/4} = \frac{2}{\gamma\hbar}\, \mathrm{Re} \int_0^\infty e^{\frac{it}{\hbar}(E_F - E_I) - \frac{\gamma}{2\hbar}t}\, dt, \tag{3.56}$$

pe care o utilizăm la calcularea expresiei lui $|\tilde{a}_F(\infty)|^2$, necesară în (3.53), unde vom introduce şi (3.55), obţinem următoarea expresie pentru probabi-

litatea de emisie γ a nucleelor situate într-o reţea cristalină la temperatura T:

$$W_e = \frac{\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} \sum_{(sl)} \sum_{(s'l')} e^{i k' \Delta R_0^{(sl)}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar} t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|} \mathcal{A}^{(em)}(t), \tag{3.57}$$

unde $\mathcal{A}^{(em)}(t)$ are expresia

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = Z^{-1} \mathrm{Sp}\{e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}} e^{i k' u^{(s'l')}} e^{\frac{it}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}} e^{-i k' u^{(sl)}} e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}}\}; \tag{3.58}$$

s-au folosit următoarele notaţii:

$$\Delta R_0^{(sl)} = R_0^{(s'l')} - R_0^{(sl)} \tag{3.59}$$

$$\varepsilon_1 = -E_0 + \hbar\omega_{\lambda'}(k'), \tag{3.60}$$

$$\mathfrak{M}^{(em)} = \frac{\hbar\omega_\lambda(k')}{4\pi^2} [N_{\lambda'}(k') + 1] | < I_g\, j | e^{-i k' x} (e_{\lambda'}\, j(x)) | I_e\, i > |^2. \tag{3.61}$$

Funcţia $\mathcal{A}^{(em)}(t)$ este numită funcţie de corelaţie a operatorului $e^{i k' u^{(s'l')}}$ şi ne arată că deplasarea nucleului s din celula l la momentul t depinde de deplasarea atomului s' din celula l' la momentul zero.

Pînă aici nu am făcut nici o presupunere cu privire la natura forţelor dintre nucleele aflate în cristal. Presupunînd că între nuclee se exercită forţe armonice, vom scrie relaţia (3.58) sub o formă mai convenabilă, făcînd uz de următoarele leme [2]

LEMA I. Dacă comutatorul a doi operatori $\hat{A}$, $\hat{B}$ comută cu fiecare dintre ei, are loc identitatea

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}\, e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\,\hat{B}]}. \tag{3.62}$$

LEMA II. Dacă diferite moduri de vibraţie sînt în echilibru termic, pentru orice operator hermitic care este o sumă a operatorilor de creaţie şi de anihilare avem

$$Z^{-1} S_p\{e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}} e^{i(\eta_\alpha(q)\hat{b}_\alpha(q) + \eta_\alpha^*(q)\hat{b}_\alpha^*(q))}\} = e^{-|\eta_\alpha(q)|^2\left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right)}, \tag{3.63}$$

unde

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_\alpha}{kT}} - 1}. \tag{3.64}$$

Scanned with OKEN Scanner

O formă echivalentă a relației (3.63) este

$$< e^{ik'u} >_T = e^{-\frac{1}{2}<(ku)^2>_T}, \tag{3.65}$$

unde prin $< \quad >_T$ înțelegem media statistică la echilibru termic pentru temperatura T.

Vom trece relația (3.58) în reprezentarea Heisenberg, în care dependența temporală a operatorilor este dată de relația

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{it}{\hbar}\hat{H}} \hat{A}(0)\, e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}}. \tag{3.66}$$

Avem deci

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = Z^{-1}\, \mathrm{Sp}\, \{e^{-\frac{\hat{H}_{\text{rețea}}}{kT}} e^{ik'u^{(s'l')}(0)}\, e^{-ik'u^{(sl)}(t)}\}. \tag{3.67}$$

Ținînd cont de expresia (3.11) pentru deplasarea $u^{(sl)}(t)$ și introducînd notațiile

$$\hat{A} = ik'u^{(s'l')}(0) = i \sum_\alpha [p^{(s')}_{k'\alpha} e^{iq_\alpha R_0^{(s'l')}} \hat{b}_\alpha + p^{(s')}_{k'\alpha} e^{-iq_\alpha R_0^{(s'l')}} \hat{b}^*_\alpha], \tag{3.68}$$

$$\hat{B} = -ik'u^{(sl)}(t) = -i \sum_\alpha [p^{(s)}_{k'\alpha} e^{i(q_\alpha R_0^{(sl)} - \omega_\alpha t)} \hat{b}_\alpha + p^{(s)}_{k'\alpha} e^{-i(q_\alpha R_0^{(sl)} - \omega_\alpha t)} \hat{b}^*_\alpha], \tag{3.69}$$

unde

$$p^{(s)}_{k\alpha} = \frac{pe_\alpha}{(2M_s N\hbar\omega_\alpha)^{1/2}}. \tag{3.70}$$

vom aplica lema I de mai sus. În acest scop vom calcula mai întîi comutatorul $[\hat{A}, \hat{B}]$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \sum_\alpha p^{(s')}_{k'\alpha} p^{(s)}_{k\alpha} (e^{i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)} - e^{-i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)}), \tag{3.71}$$

și vom regrupa operatorii în $e^{\hat{A}+\hat{B}}$:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{i\sum_\alpha \{[\,]\hat{b}_\alpha + [\,]^* \hat{b}^*_\alpha\}}, \tag{3.72}$$

unde

$$[\quad] = p^{(s')}_{k'\alpha} e^{iq_\alpha R_0^{(s'l')}} - p^{(s)}_{k'\alpha} e^{i(q_\alpha R_0^{(sl)} - \omega_\alpha t)}. \tag{3.73}$$

Aplicînd lema I, avem

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = Z^{-1}\,\mathrm{Sp}\,\{e^{-\frac{\hat{H}_{\text{rețea}}}{kT}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\sum_\alpha \{[\,]b_\alpha + [\,]^* b_\alpha^*\}} \times$$

(3.74)

$$\times\, e^{\frac{1}{2}\sum_\alpha p^{(s')}_{k'\alpha} p^{(s)}_{k'\alpha}} (e^{i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)} + e^{-i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)})_{\mathcal{J}}.$$

Făcînd uz şi de a doua lemă, obţinem

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = \exp \sum_\alpha \left\{ -\left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right)((p^{(s')}_{k'\alpha})^2 + (p^{(s)}_{k'\alpha})^2) + \right.$$

$$+ (\bar{n}_\alpha + 1)(p^{(s')}_{k'\alpha})(p^{(s)}_{k'\alpha})\, e^{i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)} + \tag{3.75}$$

$$\left. + \bar{n}_\alpha (p^{(s')}_{k'\alpha})(p^{(s)}_{k'\alpha})\, e^{-i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)} \right\}.$$

Introducînd notaţiile

$$g^{(s)} = \sum_\alpha \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right)(p^{(s)}_{k'\alpha})^2, \tag{3.76}$$

$$d_\alpha = (p^{(s')}_{k'\alpha})(p^{(s)}_{k'\alpha})\, e^{-i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} + \omega_\alpha t)}, \tag{3.77}$$

obţinem

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = e^{-g^{(s)} - g^{(s')} + \sum_\alpha \bar{n}_\alpha d_\alpha + \sum_\alpha (\bar{n}_\alpha + 1) d_\alpha^*} \tag{3.78}$$

şi, în sfîrşit, pentru probabilitatea de emisie gama obţinem relaţia [3]

$$W_e = \frac{\mathcal{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} \sum_{sl,\, s'l'} e^{ik'\Delta R_0^{(sl)} - g^{(s)} - g^{(s')}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar} t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t| + \sum_\alpha \bar{n}_\alpha d_\alpha + \sum_\alpha (\bar{n}_\alpha + 1) d_\alpha^*}. \tag{3.79}$$

Expresia (3.79) se poate simplifica considerînd că avem un singur nucleu Mössbauer pe celulă şi despărţind suma dublă în două sume: una $l = l'$, alta $l \neq l'$; atunci, utilizînd şi relaţia

$$\sum_l e^{ik'\Delta l} = N\delta_{k'g} = 0, \tag{3.80}$$

unde g este un vector al reţelei reciproce obţinem

$$W_e = \frac{\mathcal{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} N\, e^{-2g} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar} t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t| + \sum_\alpha p^2_{k'\alpha}[(\bar{n}_\alpha + 1) e^{i\omega_\alpha t} + \bar{n}_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}]}. \tag{3.81}$$

Din relaţia (3.81) se observă că probabilitatea totală de emisie este de N ori probabilitatea de emisie a unui nucleu.

Formula (3.57), care ne dă probabilitatea totală de emisie, poate fi transcrisă pentru a exprima probabilitatea totală de absorbţie dacă inversăm funcţiile de undă şi energiile iniţiale cu cele finale, adică dacă schimbăm t în $-t$ în $\mathcal{A}(t)$. În consecinţă, se obţine următoarea formulă pentru probabilitatea totală de absorbţie:

$$W_a = \frac{\mathfrak{M}^{(abs)}}{\gamma\hbar} \sum_{ss'll'} e^{-ik_0\Delta R_0^{(sl)}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\varepsilon_1'}{\hbar}t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|} \mathcal{A}^{(abs)}(t)\, dt, \tag{3.82}$$

unde, considerînd că nucleele absorb un foton cu vector de undă k_0 şi polarizare λ_0, elementul de matrice nuclear este

$$\mathfrak{M}^{(abs)} = \frac{\hbar\,\omega_{\lambda_0}(k_0)}{4\pi^2} N_{\lambda_0}(k_0) |\langle I_{gj}| e^{ik_0x} e_{\lambda_0} j(x) |I_e i\rangle|^2, \tag{3.83}$$

iar

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) \xrightarrow[k' \to -k_0]{} \mathcal{A}^{(abs)}(-t). \tag{3.84}$$

Analog cu formula (3.81), se obţine următoarea relaţie pentru probabilitatea totală de absorbţie:

$$W_a = \frac{\mathfrak{M}^{(abs)}}{\gamma\hbar} N\, e^{-2\varrho} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\; e^{\frac{-i\varepsilon_1'}{\hbar}t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t| + \sum_\alpha (p_{k'\alpha})^2 [(\bar{n}_\alpha + 1)e^{-i\omega_\alpha t} + \bar{n}_\alpha e^{i\omega_\alpha t}]}. \tag{3.85}$$

Formulele probabilităţilor totale de emisie şi de absorbţie scot în evidenţă dependenţa acestor probabilităţi de energia de rezonanţă a nucleului E_0, de tip lorentzian, şi de funcţiile de corelare $\mathcal{A}^{(em)}(t)$ şi $\mathcal{A}^{(abs)}(t)$, care reprezintă aproximativ funcţii gaussiene, prin urmare probabilităţile sînt produsul unor funcţii de distribuţie de tip lorentzian şi gaussian.

Observăm că formulele (3.81) şi (3.85), obţinute printr-o tratare cuantică riguroasă, reprezintă tocmai formulele Lamb [4], deduse pentru explicarea capturii neutronilor de către nuclee şi utilizate iniţial de Mössbauer [5] pentru explicarea tranziţiilor γ nucleare din reţea.

Cunoscînd probabilităţile totale de emisie şi de absorbţie, putem determina probabilitatea procesului de emisie-absorbţie gama. Nucleele emiţătoare şi cele absorbante sînt nuclee identice, dar se pot afla în vecinătăţi diferite, deci $E_0^{(abs)} \neq E_0^{(em)}$. Notînd cu

$$S = \varepsilon_1 - \varepsilon_1' = E_0^{(abs)} - E_0^{(em)}, \tag{3.86}$$

vom deduce rezultatul convoluţiei a două distribuţii; în acest scop va trebui să determinăm transformata Fourier a convoluţiei probabilităţilor de

emisie şi de absorbţie în funcţie de S. Scriind probabilităţile de emisie şi absorbţie sub forma

$$W_e = \int_{-\infty}^{+\infty} W(t)\, e^{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar} t}\, dt, \tag{3.87}$$

$$W_a = \int_{-\infty}^{+\infty} W'(t)\, e^{\frac{-i\varepsilon_1'}{\hbar} t}\, dt, \tag{3.88}$$

vom aplica teorema Fourier, care ne spune că transformata convoluţiei este produsul transformatelor Fourier a distribuţiilor, şi obţinem

$$W(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{iS}{\hbar} t}\, W(t)\, W'(t)\, dt = \tag{3.89}$$

$$= \frac{\mathfrak{M}}{\gamma^2 \hbar^2} \sum_{ss'rr'} \sum_{ll'LL'} e^{ik'(-\Delta R_0^{(sl)} + \Delta R_0^{(rL)})} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\frac{S}{\hbar} t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|}\, \mathcal{A}^{(em)}(t) \mathcal{A}^{(abs)}(t)\, dt,$$

unde

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}^{(em)}\, \mathfrak{M}^{(abs)} \tag{3.90}$$

sau, respectiv [3],

$$W(S) = \frac{\mathfrak{M} N^2}{\gamma^2 \hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\frac{S}{\hbar} t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|}\, \mathcal{A}^{(em)}(t)\, \mathcal{A}^{(abs)}(t), \tag{3.91}$$

unde funcţiile de corelaţie nu mai depind de s şi s', iar cristalul absorbant şi sursa au acelaşi număr de celule elementare monoatomice.

În încheierea acestui paragraf ne propunem să aplicăm formulele obţinute în cazul concret al unei experienţe Mössbauer prin transmisie. Anticipînd rezultatele paragrafelor următoare vom presupune că nucleele Mössbauer sînt puternic rigidizate, deci funcţia de corelaţia $\mathcal{A}(t)$ este o constantă.

Într-o experienţă Mössbauer prin transmisie avem o sursă şi un absorbant formate din nuclee Mössbauer de acelaşi tip, dar aflate în cîmpuri interne diferite ($E_0^{(em)} \neq E_0^{(abs)}$). Deci radiaţia γ emisă fără recul şi care are energia $E_0^{(em)}$ este absorbită parţial cu probabilitatea

$$W(S) \sim \frac{1}{S^2 + \gamma^2/4}. \tag{3.92}$$

O absorbţie totală are loc cînd $S = 0$. Pentru a obţine o absorbţie totală este necesar ca sursei (sau absorbantului) să i se dea o mişcare relativă

de viteză v față de absorbant (sursă) și care să compenseze S, situație în care probabilitatea de emisie-absorbție va fi

$$W(S, v) \sim \frac{1}{\left(S - \frac{v}{c} E_0\right)^2 + \gamma^2/4}, \tag{3.93}$$

unde E_0 este energia tranziției γ a nucleului liber.

O ultimă remarcă pe care o mai adăugăm este faptul că într-o experiență Mössbauer prin transmisie, mărimea practică, care interesează este secțiunea eficace de rezonanță:

$$\sigma(S) = \frac{\sigma_0 \gamma^2}{4} W(S), \tag{3.94}$$

unde σ_0 este dat de relația (1.14).

3.3. PROBABILITATEA DE ÎMPRĂȘTIERE

În această secțiune vom determina probabilitatea de împrăștiere a unui cîmp electromagnetic pe nucleele unei rețele cristaline. Pentru început sistemul cuantic va fi considerat ca fiind format dintr-un singur nucleu difuzant, rețeaua va fi reprezentată de ansamblul de fononi și cîmpul electromagnetic reprezentat de ansamblul de fotoni.

Împrăștierea poate fi privită ca o succesiune de două procese independente: o absorbție a fotonului incident cu vector de undă k_0 și polarizare λ_0, urmată de o emisie a unui foton de vector de undă k' și polarizare λ', sistemul trecînd din starea inițială $\psi_I^0(t)$ în cea finală $\psi_F^0(t)$ printr-o stare intermediară $\psi_M^{(0)}(t)$, unde

$$\begin{aligned}
\psi_I^{(0)}(t) &= |I\rangle\, e^{-\frac{it}{\hbar} E_I} = |I_g j\rangle |\ldots n_\alpha^0 \ldots\rangle |\ldots N_{\lambda_0}(k_0) \ldots N_{\lambda'}(k') \ldots\rangle\, e^{-\frac{it}{\hbar} E_I}, \\
\psi_M^0(t) &= |M\rangle e^{-\frac{it}{\hbar} E_M} = |I_e i\rangle |\ldots n_\alpha \ldots\rangle |\ldots N_{\lambda_0}(k_0) - 1 \ldots N_{\lambda'}(k') \ldots\rangle\, e^{-\frac{it}{\hbar} E_M}, \\
\psi_F^0(t) &= |F\rangle\, e^{-\frac{it}{\hbar} E_F} = |I_g j\rangle |\ldots n'_\alpha \ldots\rangle |\ldots N_{\lambda_0}(k_0) - 1 \ldots N_{\lambda'}(k') + 1 \ldots\rangle\, e^{-\frac{it}{\hbar} E_F},
\end{aligned} \tag{3.95}$$

cu energiile

$$E_I = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha \left(n_\alpha^0 + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\lambda k} \hbar\omega_\lambda(k) N_\lambda(k),$$

$$E_M = E_0 + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha \left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\lambda k}{}' \hbar\omega_\lambda(k) N_\lambda(k) + \hbar\omega_{\lambda_0}(k_0)[N_{\lambda_0}(k_0) - 1], \tag{3.96}$$

$$E_F = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha \left(n'_\alpha + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\lambda k}{}'' \hbar\omega_\lambda(k) N_\lambda(k) + \hbar\omega_{\lambda_0}(k)[N_{\lambda_0}(k_0) - 1] +$$

$$+ \hbar\omega_{\lambda'}(k')[N_{\lambda'}(k') + 1]$$

unde E_0 este distanţa energetică dintre nivelele nucleare implicate în tranziţii, numărul stărilor α este $3N$, suma primată înseamnează însumarea după toate valorile $(\lambda k) \neq (\lambda_0 k_0)$, iar suma secundă se efectuează după toate valorile $(\lambda k) \neq (\lambda_0 k_0), (\lambda' k')$.

În scopul determinării probabilităţii de împrăştiere, vom deduce coeficientul corespunzător stării finale din funcţia de undă perturbată. Folosind ecuaţia (3.46) unde $m = I, M, F$, cu presupunerea că nucleul trece pe un singur nivel excitat $|I_e\, i>$, celelalte nivele excitate fiind depărtate, şi că acestui nivel îi pot corespunde mai multe stări intermediare ale reţelei şi cîmpului electromagnetic, obţinem următorul sistem de ecuaţii

$$i\hbar \dot{a}_I = \sum_M a_M <I|\hat{H}'|M> e^{\frac{it}{\hbar}(E_I - E_M)},$$

$$i\hbar \dot{a}_M = a_I <M|\hat{H}'|I> e^{\frac{it}{\hbar}(E_M - E_I)} + \sum_F a_F <M|H'|F> e^{\frac{it}{\hbar}(E_M - E_F)}, \tag{3.97}$$

$$i\hbar \dot{a}_F = \sum_M a_M <F|\hat{H}'|M> e^{\frac{it}{\hbar}(E_F - E_M)},$$

unde $\hat{H}'$ este operatorul care ţine cont de interacţiunea cuantei γ cu nucleul, fiind dat de (3.41), iar numărul stărilor intermediare M este dat de numărul de distribuţii diferite ale fononilor pe stările α. Pentru rezolvarea sistemului (3.97), vom căuta soluţii de forma

$$a_I = e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar}t},$$

$$a_M = C(n_\alpha)\left[e^{\left\{\frac{it}{\hbar}(E_M - E_I) - \frac{\Gamma}{2\hbar}t\right\}} - e^{-\frac{\gamma}{2\hbar}t}\right], \tag{3.98}$$

unde am ţinut cont de condiţiile iniţiale $a_I(0) = 1$. S-a notat cu γ lărgimea primului nivel excitat, iar cu Γ lărgimea nivelului fundamental.

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd soluţiile (3.98) în ecuaţiile (3.97), obţinem

$$C(n_\alpha) = \frac{<M|\hat{H}'|I>}{E_I - E_M + i\frac{\gamma - \Gamma}{2}}, \tag{3.99}$$

$$a_F(\infty) = \sum_M \frac{<M|\hat{H}'|I><F|\hat{H}'|M>}{\left[(E_F - E_I) + i\frac{\Gamma}{2}\right]\left[(E_F - E_M) + i\frac{\gamma}{2}\right]}. \tag{3.100}$$

Probabilitatea ca sistemul cuantic să treacă din starea iniţială în starea finală va fi dată de $|a_F(\infty)|^2$. Ţinînd seama că împrăştierea are loc pe toate nucleele difuzante din reţea şi că aceasta se află în echilibru la temperatura T, probabilitatea totală de împrăştiere va fi

$$W = \sum_{\{n_\alpha^0\}} \sum_{\{n_\alpha'\}} g(T, n_\alpha^0) |\tilde{a}_F(\infty)|^2, \tag{3.101}$$

unde

$$\tilde{a}_F(\infty) = \sum_{sl} \sum_{\{n_\alpha\}} \frac{<M|\hat{H}'|I><F|\hat{H}'|M>}{\left[(E_F - E_I) + i\frac{\Gamma}{2}\right]\left[(E_F - E_M) + i\frac{\gamma}{2}\right)}. \tag{3.102}$$

Remarcăm că formula (3.101) ne dă doar împrăştierea cuantelor electromagnetice pe nuclee, adică am considerat cazul în care cuantele au energii relativ mici şi deci împrăştierea fotonilor pe electroni este nesemnificativă [6]

Urmînd un mod de calcul analog cu cel efectuat în cazul emisiei, după introducerea lui (3.102) în (3.101) obţinem [6]

$$W = \sum_{ss'll'} \frac{\mathfrak{M}}{2\pi\hbar^2} e^{i\Delta k \Delta R_0^{(sl)}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^{\frac{i\mu x}{\hbar}}}{(\varepsilon_0 + x)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \times \tag{3.103}$$

$$\times \int_0^\infty dt \int_0^\infty dt' \, e^{i(t'-t)\frac{\varepsilon_1}{\hbar} - \frac{\gamma}{2\hbar}(t+t')} \mathcal{A}(t, t', \mu),$$

unde

$$\mathcal{A}(t, t', \mu) = Z^{-1} Sp \{ e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}} e^{+\frac{i\mu}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}} e^{-ik_0 u(s'l')} \cdot e^{\frac{it}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}} e^{ik' u(s'l')} \times \tag{3.104}$$

$$\times e^{-\frac{i\mu}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}} e^{-i\frac{t'-t}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}} e^{-ik' u(sl)} e^{-\frac{it}{\hbar}\hat{H}_{\text{reţea}}} e^{ik_0 u(sl)} \},$$

Scanned with OKEN Scanner

utilizîndu-se următoarele notaţii

$$\Delta \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}_0, \tag{3.105}$$

$$\varepsilon_0 = \hbar[\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}') - \omega_{\lambda_0}(\boldsymbol{k}_0)], \tag{3.106}$$

$$\varepsilon_1 = -E_0 + \hbar\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}'). \tag{3.107}$$

Celelalte notaţii au semnificaţiile obişnuite. Elementul de matrice nuclear are expresia

$$\mathfrak{M} = \frac{\hbar^2\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')\,\omega_{\lambda_0}(\boldsymbol{k}_0)}{16\pi^4} N_{\lambda_0}(\boldsymbol{k}_0)[N_{\lambda'}(\boldsymbol{k}') + 1] \times \tag{3.108}$$

$$\times |< I_g j | e^{i\boldsymbol{k}'x}(\boldsymbol{e}_{\lambda'}\boldsymbol{j}(x)) | I_e i > \times < I_e i | e^{-i\boldsymbol{k}_0 x}(\boldsymbol{e}_{\lambda_0}\boldsymbol{j}(x)) | I_g j > |^2$$

Vom căuta să scriem funcţia de corelaţie $\mathcal{A}(t, t', \mu)$ sub o formă convenabilă. În acest scop trecem în reprezentarea Heisenberg şi avem

$$\mathcal{A}(t,t',\mu) = Z^{-1}\mathrm{Sp}\{e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}} e^{-i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{u}^{(s'l')}(\mu)} e^{i\boldsymbol{k}'\boldsymbol{u}^{(s'l')}(t+\mu)} e^{-i\boldsymbol{k}'\boldsymbol{u}^{(sl)}(t')} e^{i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{u}^{(sl)}(0)}\}. \tag{3.109}$$

Ţinînd cont de expresia (3.11) pentru deplasarea $\boldsymbol{u}^{(sl)}(t)$ şi introducînd notaţiile

$$\hat{A} = -i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{u}^{(s'l')}(\mu) = -i\sum_\alpha [p^{(s')}_{\boldsymbol{k}_0\alpha} e^{i(\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(s'l')} - \omega_\alpha \mu)} \hat{b}_\alpha + \tag{3.110}$$

$$+ p^{(s')}_{\boldsymbol{k}_0\alpha} e^{-i(\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(s'l')} - \omega_\alpha \mu)} \hat{b}^*_\alpha],$$

$$\hat{B} = i\boldsymbol{k}'\boldsymbol{u}^{(s'l')}(\mu + t) = i\sum_\alpha [p^{(s')}_{\boldsymbol{k}'\alpha} e^{i(\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(s'l')} - \omega_\alpha(\mu+t))} \hat{b}_\alpha + \tag{3.111}$$

$$+ p^{(s')}_{\boldsymbol{k}'\alpha} e^{-i(\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(s'l')} - \omega_\alpha(\mu+t))} \hat{b}^*_\alpha],$$

$$\hat{C} = -i\boldsymbol{k}'\boldsymbol{u}^{(sl)}(t') = -i\sum_\alpha [p^{(s)}_{\boldsymbol{k}'\alpha} e^{i(\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(sl)} - \omega_\alpha t')} \hat{b}_\alpha + \tag{3.112}$$

$$+ p^{(s)}_{\boldsymbol{k}'\alpha} e^{-i(\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(sl)} - \omega_\alpha t')} \hat{b}^*_\alpha],$$

$$D = i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{u}^{(sl)}(0) = i\sum_\alpha [p^{(s)}_{\boldsymbol{k}_0\alpha} e^{i\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(sl)}} \hat{b}_\alpha + p^{(s)}_{\boldsymbol{k}_0\alpha} e^{-i\boldsymbol{q}_\alpha \boldsymbol{R}_0^{(sl)}} \hat{b}^*_\alpha]. \tag{3.113}$$

Scanned with OKEN Scanner

Vom aplica lema exprimată de formula (3.62), care în cazul nostru se scrie

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}}e^{\hat{C}}e^{\hat{D}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+\hat{C}+\hat{D}}\, e^{\frac{1}{2}[[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{C},\hat{D}]+[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}+\hat{D}]]}. \tag{3.114}$$

Ţinînd cont de relaţiile de comutare (3.14) satisfăcute de operatorii fononici, putem calcula uşor comutatorii care intervin în (3.114) şi avem

$$[\hat{A},\hat{B}] = \sum_{\alpha} (p^{(s')}_{k_0\alpha})(p^{(s')}_{k'\alpha})(e^{i\omega_\alpha t} - e^{-i\omega_\alpha t}), \tag{3.115}$$

$$[\hat{C},\hat{D}] = \sum_{\alpha} (p^{(s)}_{k'\alpha})(p^{(s)}_{k_0\alpha})(e^{i\omega_\alpha t'} - e^{-i\omega_\alpha t'}), \tag{3.116}$$

$$\begin{aligned}[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}+\hat{D}] = \sum_{\alpha} \{&e^{i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} - \omega_\alpha \mu)}(p^{(s)}_{k_0\alpha} - \\ &- p^{(s)}_{k'\alpha}e^{i\omega_\alpha t'})(p^{(s')}_{k_0\alpha} - p^{(s')}_{k'\alpha}e^{-i\omega_\alpha t}) + e^{-i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} - \omega_\alpha \mu)} \times \\ &\times (p^{(s)}_{k_0\alpha} - p^{(s)}_{k'\alpha}e^{-i\omega_\alpha t'})(p^{(s')}_{k_0\alpha} - p^{(s')}_{k'\alpha}e^{i\omega_\alpha t})\}.\end{aligned} \tag{3.117}$$

Vom regrupa acum operatorii în $e^{\hat{A}+\hat{B}+\hat{C}+\hat{D}}$:

$$e^{\hat{A}+\hat{B}+\hat{C}+\hat{D}} = e^{\sum_\alpha \{(\ )\hat{b}_\alpha - (\ )^* \hat{b}^*_\alpha\}}, \tag{3.118}$$

unde

$$\begin{aligned}(\ ) = -i[&e^{i(q_\alpha R_0^{(s'l')} - \omega_\alpha \mu)}(p^{(s')}_{k_0\alpha} - p^{(s')}_{k'\alpha}e^{-i\omega_\alpha t}) - \\ &- e^{-iq_\alpha R_0^{(sl)}}(p^{(s)}_{k_0\alpha} - p^{(s)}_{k'\alpha}e^{-i\omega_\alpha t'})].\end{aligned} \tag{3.119}$$

Urmînd raţionamentul din cazul emisiei, adică aplicînd lema (3.114) şi (3.63) şi grupînd convenabil termenii, obţinem

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(t,t',\mu) = \exp \sum_\alpha \Big\{ &-\left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right)[(p^{(s)}_{k_0\alpha})^2 + (p^{(s)}_{k'\alpha})^2 + (p^{(s')}_{k_0\alpha})^2 + \\ &+ (p^{(s')}_{k'\alpha})^2] + (p^{(s)}_{k_0\alpha})(p^{(s)}_{k'\alpha})[(\bar{n}_\alpha + 1)e^{-i\omega_\alpha t'} + \bar{n}_\alpha e^{i\omega_\alpha t'}] + \\ &+ (p^{(s')}_{k_0\alpha})(p^{(s')}_{k'\alpha})[(\bar{n}_\alpha + 1)e^{i\omega_\alpha t} + \bar{n}_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}] + \\ &+ \bar{n}_\alpha(p^{(s)}_{k_0\alpha} - p^{(s)}_{k'\alpha}e^{-i\omega_\alpha t'})(p^{(s')}_{k_0\alpha} - p^{(s')}_{k'\alpha}e^{i\omega_\alpha t})\, e^{-i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} - \omega_\alpha \mu)} + \\ &+ (\bar{n}_\alpha + 1)(p^{(s)}_{k_0\alpha} - p^{(s)}_{k'\alpha}e^{i\omega_\alpha t'})(p^{(s')}_{k_0\alpha} - p^{(s')}_{k'\alpha}e^{-i\omega_\alpha t})\, e^{(i(q_\alpha \Delta R_0^{(sl)} - \omega_\alpha \mu)}\Big\}.\end{aligned} \tag{3.120}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd notaţiile

$$\mathcal{Q}^{(s)} = \sum_{\alpha} \left(\overline{n}_{\alpha} + \frac{1}{2}\right) [(p^{(s)}_{k_0\alpha})^2 + (p^{(s)}_{k'\alpha})^2], \tag{3.121}$$

$$\mathcal{X}^{(s)}_{(t')} = \sum_{\alpha} (p^{(s)}_{k_0\alpha})(p^{(s)}_{k'\alpha})[\overline{n}_{\alpha} + 1)\, e^{-i\omega_{\alpha}t'} + \overline{n}_{\alpha}\, e^{i\omega_{\alpha}t'}], \tag{3.122}$$

$$\mathcal{D}_{\alpha} = (p^{(s)}_{k_0\alpha} - p^{(s)}_{k'\alpha}\, e^{-i\omega_{\alpha}t'})(p^{(s')}_{k_0\alpha} - p^{(s')}_{k'\alpha}\, e^{i\omega_{\alpha}t}) \times \tag{3.123}$$

$$\times\, e^{-i q_{\alpha}\Delta R^{(sl)}_0 + i\omega_{\alpha}\mu},$$

obţinem

$$\mathcal{A}(t, t', \mu) = \exp\left\{-\mathcal{Q}^{(s)} - \mathcal{Q}^{(s')} + \mathcal{X}^{(s)}(t') + \mathcal{X}^{(s')}(t) + \right. \tag{3.124}$$

$$\left. + \sum_{\alpha} \overline{n}_{\alpha}\mathcal{D}_{\alpha} + \sum_{\alpha} (\overline{n}_{\alpha} + 1)\, \mathcal{D}^{*}_{\alpha}\right\}$$

şi, în sfîrşit, pentru probabilitatea de împrăştiere gama obţinem relaţia [6]

$$W = \frac{\mathfrak{M}}{2\pi\hbar^2} \sum_{sl'} \sum_{s'l'} e^{i\Delta k \Delta R^{(sl)}_0}\, \mathcal{Q}^{(s)} - \mathcal{Q}^{(s')} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \frac{e^{\frac{i\mu x}{\hbar}}}{(\varepsilon_0 + x)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} dt dt' \times \tag{3.125}$$

$$\times\, e^{\left\{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar}t' - \frac{\gamma}{2\hbar}t' + \mathcal{X}^{(s)}(t) + \sum_{\alpha}\overline{n}_{\alpha}\mathcal{D}_{\alpha}\right\}}\, e^{\left\{-\frac{i\varepsilon_1}{\hbar} - \frac{\gamma}{2\hbar}t + \mathcal{X}^{(s')}(t) + \sum_{\alpha}[\overline{n}_{\alpha}+1]\mathcal{D}^{*}_{\alpha}\right\}},$$

unde $\mathcal{Q}^{(s')}$ se obţine din $\mathcal{Q}^{(s)}$ prin substituirea lui s cu s', iar expresia lui $\mathcal{X}^{(s')}(t)$ se găseşte înlocuind în $\mathcal{X}^{(s)}(t)$ pe s cu s' şi t' cu $(-t)$.

Formula (3.125) determină probabilitatea de împrăştiere a fotonilor pe nucleele dintr-un solid în funcţie de energia radiaţiei incidente şi împrăştiate, precum şi de unghiul de împrăştiere. Această formulă a fost obţinută fără a se face presupuneri restrictive relativ la micimea valorilor lui k sau $u^{(sl)}$. Pentru scopuri practice, evaluarea calculelor este dificilă şi necesită supoziţii suplimentare asupra tăriei legăturilor nucleelor în reţea.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. FACTORUL DEBYE-WALLER

Să revenim asupra funcţiei de corelaţie (3.78) deduse în cazul emisiei gama a unor nuclee situate într-o reţea cristalină şi, conform lemei (3.62), s-o scriem sub forma

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = Z^{-1}\,\mathrm{Sp}\,\{e^{-\frac{H_{\text{reţea}}}{kT}}\, e^{ik'(u^{(s'l')}(0)-u^{(sl)}(t))}\}\, e^{-\frac{k'^2}{2}[u^{(s'l')}(0),\, u^{(sl)}(t)]}. \tag{3.126}$$

Să analizăm comportarea asimptotică a funcţiei de corelaţie. În acest scop vom calcula limita ei pentru valori foarte mari ale timpului faţă de perioada de oscilaţie a nucleului în reţea ($t\omega_{max} \gg 1$). Pentru aceste valori ale lui t, orice corelaţie între deplasările nucleelor la momentul zero şi momentul $t \to \infty$ dispare, deci

$$[u^{(s'l')}(0),\, u^{(sl)}(t)] \to 0, \text{ cînd } t\omega_{max} \gg 1. \tag{3.127}$$

Cu alte cuvinte, deplasările la $t = 0$ şi $t \to \infty$ sînt independente şi avem

$$< u^{(s'l')}(0)\, u^{(sl)}(t) >_T = < u^{(s'l')}(0) >_T < u^{(sl)}(t) >_T = 0, \tag{3.128}$$

unde semnul $< \; >_T$ înseamnă media statistică la temperatura T. Aplicînd relaţiei (3.126) lema (3.65), găsim pentru valoarea asimptotică a funcţiei de corelaţie următorul rezultat:

$$\lim_{t\to\infty} \mathcal{A}^{em}(t) = e^{-\frac{1}{2}\{(<(k'u^{(s'l')})^2>_T + <(k'u^{(sl)})^2>_T\}}. \tag{3.129}$$

Distingem două cazuri posibile:

a) dacă $<(u^{(sl)}(t))^2>_T$ este funcţie de timp, situaţie realizată cînd nucleul emiţător este liber sau se află într-un lichid sau gaz sub presiune unde $<(u^{(sl)}(t))^2>_T$ creşte nemărginit cu timpul (se va obţine un efect Doppler mediu care nu poate fi neglijat), contribuţia în timp a funcţiei de corelaţie la integrandul din expresia probabilităţii de emisie va da o linie spectrală deplasată faţă de E_0, dar cu o lărgime mai mare decît γ;

b) dacă $<(u^{(sl)}(t))^2>_T$ este o constantă în timp, situaţie realizată în cazul cînd nucleele emiţătoare (sau absorbante) sînt rigidizate într-o reţea, efectul Doppler mediu este nul, iar limita funcţiei de corelaţie este o constantă f_s. Relaţia (3.79) arată că spectrul de emisie al nucleului va conţine atunci o linie de lărgime naturală γ şi de energie bine definită E_0, linia spectrală Mössbauer. Deci, cînd $t \to \infty$, avem

$$f_s = \lim_{t\to\infty} \mathcal{A}^{(em)}(t)\, e^{-\frac{1}{2}\{<(k'u^{(s'l')}(0))^2>_T + <(k'u^{(sl)}(t))^2>_T\}} \tag{3.130}$$

sau, ţinînd cont de (3.78), obţinem

$$f_s = e^{-g^{(s')}-g^{(s)}}. \tag{3.131}$$

În mod analog pentru absorbţie şi, respectiv, pentru împrăştiere se deduce

$$f_a = e^{-g^{(s)}-g^{(s')}}, \tag{3.132}$$

$$f = e^{-\mathcal{g}^{(s)}-\mathcal{g}^{(s')}}. \tag{3.133}$$

Ţinînd cont de expresiile lui $\mathcal{g}^{(s)}$ $\mathcal{g}^{(s')}$ $g^{(s)}$ $g^{(s')}$, se observă că are loc relaţia

$$f = f_s f_a. \tag{3.134}$$

Constanta f_s reprezintă fracţiunea Mössbauer, sau fracţiunea nucleelor emiţătoare fără recul, ori factorul Debye-Waller. Ultima denumire are motive istorice. Se ştie că, la difracţia razelor Röntgen pe cristale, cuantele X exercită un recul asupra atomului din reţea. Dacă acest recul excită reţeaua, atunci cuantele X care pierd din energia lor prin recul nu mai au capacitatea de a contribui la tabloul de difracţie. Există, totuşi, o fracţiune din cuantele X pentru care reţeaua nu este excitată; aceasta este tocmai fracţiunea de împrăştiere fără recul, care a fost studiată de Debye şi Waller. Analogia cu fracţiunea Mössbauer este evidentă: ca şi în cazul difuziei X, la emisia şi la absorbţia γ pe nucleele din reţea o parte din evenimente au loc fără ca reculul să excite reţeaua.

Remarcăm însă că există deosebiri esenţiale între difuzia X şi γ. Împrăştierea razelor X care se produce pe nivelele atomice din cristal este un proces rapid ($\tau_X \ll \tau_{\text{reţea}}$), reţeaua sesizînd doar variaţia de impuls $\hbar\Delta\boldsymbol{k} = (\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}_0)\hbar$ a cuantei X difuzate. Spre deosebire de aceasta, împrăştierea razelor gama pe nucleele din reţea este un proces lent ($\tau_\gamma \gg \tau_{\text{reţea}}$), reţeaua sesizînd atît impulsul incident $\hbar\boldsymbol{k}_0$, primit la $t = 0$, cît şi impulsul $\hbar\boldsymbol{k}'$, primit la momentul t, prin urmare reţeaua participă la împrăştierea gama. Experienţele demonstrează că pentru o alegere a geometriei într-o experienţă de difuzie X, $f = 1$, în timp ce la împrăştierea gama pentru orice alegere convenabilă a geometriei, la orice temperatură, fracţiunea Mössbauer este subunitară $f < 1$.

Observăm că în literatura de specialitate foarte des se utilizează pentru f_s expresia

$$f_s = \sum_{\{n_\alpha^0\}} g(n_\alpha^0;\, T)\,|< \ldots n_\alpha^0 \ldots |\, e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{u}^{(sl)}} \,| \ldots n_\alpha^0 \ldots >|^2, \tag{3.135}$$

expresie pe care o putem obţine şi noi, combinînd relaţiile (3.130) cu (3.65).

Să analizăm expresia factorului Debye-Waller pentru cazul unui singur nucleu Mössbauer pe celula elementară a cristalului. Din relaţia (3.131), ţinînd cont de (3.70) şi (3.76), obţinem:

$$f = e^{-2\vartheta} = \exp\left\{-2\sum_{\alpha}\frac{(\boldsymbol{k}'\boldsymbol{e}_\alpha)\hbar}{2M_s N\omega_\alpha}\left(\bar{n}_\alpha+\frac{1}{2}\right)\right\}. \tag{3.136}$$

Să considerăm o reţea Bravais cubică în care avem N atomi emiţători. Avem în acest caz

$$\overline{(\boldsymbol{k}'\ \boldsymbol{e}_\alpha)^2} = \frac{1}{3}k'^2. \tag{3.137}$$

unde bara însemnează mediere pe suprafaţa unei sfere de rază-unitate. În cazul unei astfel de reţele rezultă pentru factorul Debye-Waller

$$f_s = \exp\left\{-\frac{2E_R}{3N\hbar}\sum_{\alpha}^{\infty}\frac{1}{\omega_\alpha}\left(\bar{n}_\alpha+\frac{1}{2}\right)\right\}. \tag{3.138}$$

De regulă, spectrul de frecvenţă al reţelei este un spectru continuu cu o densitate de stări $\rho(\omega)$. Trecînd de la însumare la integrare în (3.138), obţinem expresia

$$f_s = \exp -\frac{2E_R}{3N\hbar}\int_0^{\infty}\frac{1}{\omega}\left[\bar{n}(\omega)+\frac{1}{2}\right]\rho(\omega)\,d\omega, \tag{3.139}$$

regăsind astfel formula (1.48), dedusă în capitolul I, cu toate concluziile care decurg de aici.

Menţionăm un alt aspect important legat de factorul Debye-Waller. După cum rezultă din formula (3.136), efectele anizotropiei se fac simţite direct în factorul f_s. Să notăm cu γ' şi β' unghiurile făcute de direcţia $\boldsymbol{k}'$ cu axele $\boldsymbol{e}_1$ şi $\boldsymbol{e}_2$ ale sistemului de axe format de versorii polarizării. Dacă considerăm că nucleul emiţător vibrează cu frecvenţe diferite pe direcţia fiecărei axe principale din cristal, atunci probabilitatea de a se emite fără recul după direcţia $\boldsymbol{k}'(\beta', \gamma')$ va fi dată de

$$f_s(\beta', \gamma') = \frac{1}{3}\sum_{\alpha} f_{s\alpha}(\beta', \gamma'), \tag{3.140}$$

unde pentru fiecare direcţie α fracţiunea emisiilor gama fără recul este dată de formula (3.139).

Să presupunem acum că avem o reţea formată din N celule elementare, în fiecare celulă găsindu-se n atomi de mase diferite, din care unul emite cuante gama fără recul. Acest nucleu poate executa oscilaţii atît

cu frecvenţe optice ($3\,N(n-1)$ moduri), cît şi cu frecvenţe acustice ($3N$ moduri), independente între ele. În acest caz general al cristalului anizotrop cu celule elementare ce conţin diverşi atomi, fracţiunea totală a emisiei gama fără recul va fi dată de

$$f_{tot}(\beta', \gamma') = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} [f_{e\alpha}(\beta', \gamma') + \mathcal{F}_{e\alpha}(\beta', \gamma')], \tag{3.141}$$

unde $f_{e\alpha}(\beta', \gamma')$, este contribuţia pe axa principală a fracţiunii Mössbauer de emisie a fotonului $k'(\beta', \gamma')$ pentru modurile acustice, iar $\mathcal{F}_{e\alpha}(\beta', \gamma')$ pentru modurile optice. În cazul adoptării modelului Debye, $\mathcal{F}_{e\alpha}(\beta', \gamma')$ se calculează la fel ca $f_{e\alpha}(\beta', \gamma')$, dar se înlocuieşte θ_D cu θ_α, unde ultima este o temperatură caracteristică a modurilor optice.

În cazul factorilor Mössbauer de absorbţie şi de împrăştiere se fac consideraţii analoge cu cele prezentate în această secţiune, cu observaţia că factorul f depinde în cazul împrăştierii de direcţiile fotonilor incidenţi $k_0(\beta_0, \gamma_0)$ şi $k'(\beta'\gamma')$:

$$\mathcal{G} = \sum_{\alpha} \left(\bar{n}_\alpha + \frac{1}{2}\right) [(k' u_\alpha)^2 + (k_0 u_\alpha)^2] \frac{\hbar}{2MN\omega_\alpha(q)}. \tag{3.142}$$

Din expresia (3.142), observăm că, atunci cînd direcţiile fotonului incident şi emergent şi direcţia axei principale din cristal u_α sînt în acelaşi plan şi totodată k' este perpendicular pe k_0, factorul Debye-Waller f pentru împrăştiere are valoare maximă.

3.5. STRUCTURA SPECTRELOR ÎN PROCESELE GAMA

Determinarea probabilităţii fiecărui proces γ (emisie, absorbţie, împrăştiere) a fost făcută fără nici un fel de condiţii restrictive referitoare la tăria legăturilor nucleului în reţea. Ne propunem să studiem funcţiile W_e, W_a, W dependente de energia cuantelor electromagnetice, care iau parte la procesele γ în două cazuri-limită pentru un cristal izotrop :

— cazul legăturilor slabe $E_R\bar{\varepsilon} > (\hbar\omega_D)^2$;

— cazul legăturilor tari $E_R\bar{\varepsilon} < (\hbar\omega_D)^2$,

unde $\bar{\varepsilon}$ este energia cinetică medie a nucleului.

Să considerăm mai întîi probabilitatea de emisie, care, conform relaţiei (3.79), este dată de formula

$$W_e = \frac{2\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} N \operatorname{Re} \int_0^\infty e^{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar}t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|} \mathcal{A}^{(em)}(t)\, dt, \tag{3.143}$$

unde

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = \exp\{\sum_{\alpha} (p_{k'\alpha})^2 [(\bar{n}_\alpha + 1) e^{it\omega_\alpha} + \bar{n}_\alpha e^{-it\omega_\alpha} - 2\bar{n}_\alpha - 1]\}. \tag{3.144}$$

În cazul legăturilor slabe, în vederea studierii formei lui W_e, se împarte domeniul de integrare în două intervale : $[0, t_0)$ şi $[t_0, \infty]$, t_0 fiind ales în aşa fel încît pentru orice $t \in [0, t_0]$ avem $t\omega_D < 1$ şi pentru orice $t \in [t_0, \infty]$ avem $t\omega_D > 1$.

În primul interval, ţinînd seama de condiţia legăturilor slabe $E_R\bar{\varepsilon} > (\hbar\omega_D)^2$, echivalentă cu

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_{k'\alpha})^2(2\bar{n}_\alpha + 1)(\hbar\omega_\alpha)^2 > (\hbar\omega_D)^2 \tag{3.145}$$

în dezvoltarea exponenţialelor $e^{\pm it\omega_\alpha}$, ne putem opri la termenul de ordinul al doilea şi avem

$$W_{eI} = \frac{2\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} N\int_0^{t_0} e^{i\frac{\varepsilon_1}{\hbar}t - \frac{\gamma}{2\hbar}t}\mathcal{A}^{(em)}(t)\,dt \cong$$

$$\cong \frac{2\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma\hbar\sqrt{E_R\bar{\varepsilon}}} N(\sqrt{\pi})\, e^{-\frac{(\varepsilon_1 - E_R)^2}{2E_R\bar{\varepsilon}}}. \tag{3.146}$$

A doua integrală pe intervalul $[t_0\,\infty]$ se calculează uşor, presupunînd că nucleul emiţător are un timp de viaţă în starea excitată destul de lung faţă de perioada de vibraţie în reţea, $\tau_M \gg \tau_{\text{reţea}}$, şi, dezvoltînd funcţia de corelaţie $\mathcal{A}^{(em)}(t)$ într-o serie infinită în raport cu

$$\sum_{\alpha}(p_{k\alpha})^2[(\bar{n}_\alpha + 1)e^{it\omega_\alpha} + \bar{n}_\alpha e^{-it\omega_\alpha}],$$

se obţine

$$W_{eII} \cong 2\frac{\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} N e^{-2\sigma}\left\{\frac{\gamma\hbar}{\varepsilon_1^2 + \gamma^2/4} + \frac{E_R}{3N\hbar}\sum_{\alpha}\frac{1}{\omega_\alpha}\times\right.$$

$$\left.\times\left[\frac{\bar{n}_\alpha + 1}{(\varepsilon_1 + \hbar\omega_\alpha)^2 + \gamma^2/4} + \frac{\bar{n}_\alpha}{(\varepsilon_1 - \hbar\omega_\alpha)^2 + \gamma^2/4}\right] + \text{termeni sup}\right\}. \tag{3.147}$$

Observăm că, întrucît integrala (3.143) se efectuează în al doilea caz pe intervalul $[t_0, \infty]$ şi nu $[0, \infty]$, rezultatul (3.147) este aproximativ.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd cont de (3.146) şi (3.147), putem scrie pentru probabilitatea totală de emisie în cazul unei legături slabe a nucleului în reţea

$$W_e = W_{eI} + W_{eII} \cong 2\frac{\mathcal{M}^{(em)}}{\gamma} N \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{E_R\bar{\varepsilon}}}\, e^{-\frac{(\varepsilon_1 - E_R)^2}{2E_R\bar{\varepsilon}}} + \right.$$

(3.148)

$$+ e^{-2\sigma}\left[\frac{\gamma}{\varepsilon_1^2 + \gamma^2/4} + \frac{E_R}{3N\hbar}\sum_\alpha\left(\frac{\bar{n}_\alpha + 1}{(\varepsilon_1+\hbar\omega_\alpha)^2+\gamma^2/4} + \frac{\bar{n}_\alpha}{(\varepsilon_1-\hbar\omega_\alpha)^2+\gamma^2/4}\right) + \right.$$

$$\left. + \text{termeni sup.}\right\}$$

Termenul de ordinul întîi şi cei de ordin superior din această expresie determină apariţia unor picuri de tranziţii fononice peste fondul gaussianei, contribuţia cea mai semnificativă fiind dată de primul termen, care reprezintă procesele unifononice.

O relaţie analogă putem obţine pentru W_a. În ceea ce priveşte W pe domeniul $[0, \mu_0]$, $[0, t_0]$ şi $[0, t_0']$, unde μ_0, t_0, t_0' se aleg în acelaşi mod ca la W_e, menţionăm că nu poate fi analitic calculată. Totuşi, numeric se poate arăta că W este o funcţie monotonă de $\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')$ sau de $\omega_{\lambda_0}(\boldsymbol{k}_0)$ şi nu este nulă pentru $\Delta\boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{q}'$. Pe intervalul $[\mu_0, \infty]$ ş.a.m.d., integrîndu-se (3.125) prin metoda RDM *(root diminuation method)*, s-a obţinut pentru $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{q}'$ un spectru cu o linie Mössbauer şi o contribuţie fononică de tip Gauss [6].

Cu alte cuvinte, în cazul legăturii slabe, spectrele proceselor gama sînt rezultatul suprapunerii unei lorentziene de lărgime γ şi centrată pe E_0, cu o gaussiană zimţată de lărgime $2\sqrt{E_R\bar{\varepsilon}}$, centrată pe $(E_0 - E_R)$ (emisie) sau $(E_0 + E_R)$ (absorbţie), datorită termenilor superiori. Pentru temperaturi mari, cea mai mare contribuţie în probabilitatea de emisie este dată de gaussiană, iar la temperaturi mici de lorentziană. Pentru prima dată, Mössbauer a pus în evidenţă acest comportament la rezonanţă ($\varepsilon_1 = 0$), folosind tranziţia gama de 129 keV la ^{191}Ir.

În figura 3.1 este reprezentat spectrul de emisie pentru un nucleu aflat în diferite grade de rigidizare în reţeaua cristalină.

Dacă vrem să studiem spectrul de emisie în cazul unor tranziţii γ moi cînd este îndeplinită şi condiţia $E_R\bar{\varepsilon} < (\hbar\omega_D)^2$ (legătură tare a nucleului emiţător în reţea), vom dezvolta partea dependentă de timp din funcţia de corelaţie în raport $E_R\bar{\varepsilon}$, ceea ce este echivalent cu a dezvolta exponenţiala dependentă de timp din $\mathcal{A}^{(em)}(t)$.

Scanned with OKEN Scanner

Unii autori [5], [7] deduc W_e prin dezvoltarea după

$$\sum_{\alpha} (p_{k'\alpha})^2[(\overline{n}_\alpha + 1)\, e^{-i\omega_\alpha t} + \overline{n}_\alpha e^{i\omega_\alpha t}]$$

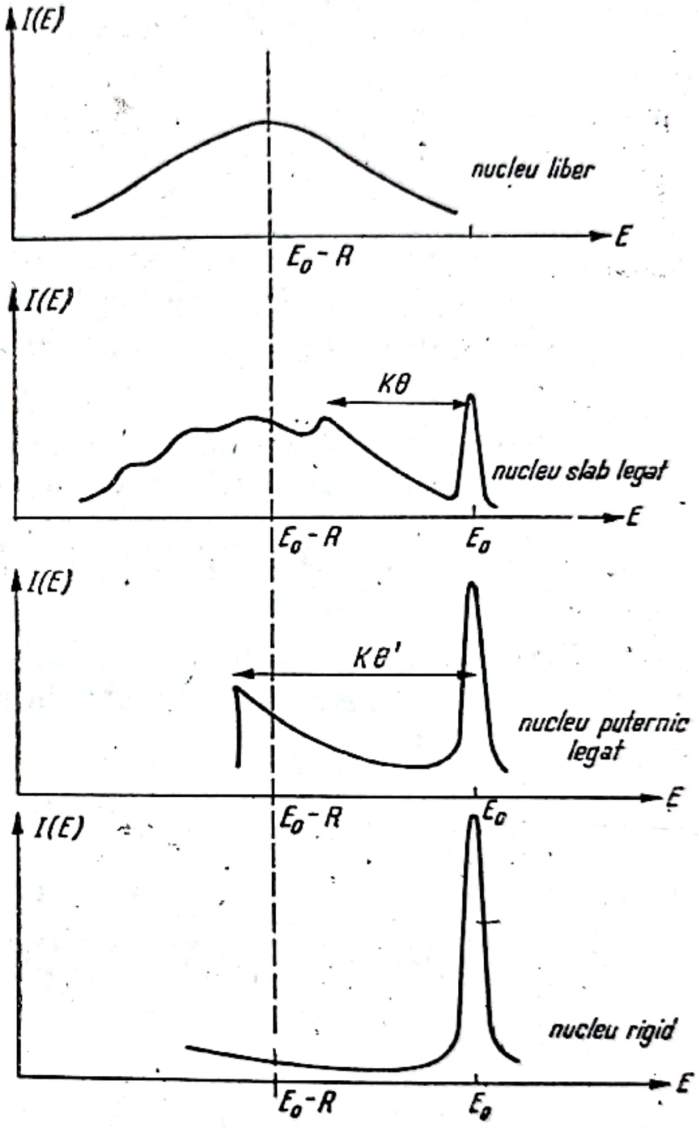


Fig. 3.1. — Spectrul de emisie gama pentru un nucleu aflat în diferite grade de rigidizare.

și obțin următoarea expresie pentru W_e:

$$W_e = 2\frac{\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma\hbar} N e^{-2\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\tau} \left\{ \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau!} (p_{k'\alpha})^{2\tau} [(\overline{n}_\alpha + 1)\, e^{i\omega_\alpha t} + \overline{n}_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}] \right\}^{\tau} \times \tag{3.149}$$

$$\times e^{\frac{i\varepsilon_1}{\hbar} t - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|} dt$$

iar alţi autori [3] după puterile separate $\sum_\alpha [(\bar{n}_\alpha + 1)\, e^{-i\omega_\alpha t}$ şi $\sum_\alpha n_\alpha e^{i\omega_\alpha t}$, obţinînd

$$W_e = \frac{\mathfrak{M}^{(em)}}{\gamma} N e^{-2\vartheta} \sum_{\tau\tau'} \left[\prod_\alpha \frac{C_1^{\tau'} C_2^{\tau}}{\tau!\, \tau'!} \right] \frac{1}{\left[\varepsilon_1 + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha (\tau' - \tau) \right]^2 + \frac{\gamma^2}{4}}, \tag{3.150}$$

unde

$$C_1 = (p_{k'\alpha})^2 (\bar{n}_\alpha), \quad C_2 = (p_{k'\alpha})^2 (\bar{n}_\alpha + 1) \tag{3.151}$$

şi τ, τ' sînt puteri ale dezvoltării care depind de (α).

Se poate demonstra că cele două formule pentru $\tau = 0{,}1$ şi $\tau' = 0{,}1$ sînt aproape egale pînă la o eroare de ordinul $\frac{1}{N^2}$, deci practic putem folosi oricare formulă.

Pentru absorbţie obţinem un rezultat analog. La împrăştiere, prin dezvoltarea funcţiei de corelaţie în raport cu

$$\mathcal{K}_{(t')}^{(s)}, \mathcal{K}_{(t)}^{(s')}, \sum_\alpha (\bar{n}_\alpha + 1) \mathcal{D}_\alpha^* \text{ şi } \sum_\alpha \bar{n}_\alpha \mathcal{D}_\alpha,$$

obţinem o expresie în care se pune în evidenţă o probabilitate de împrăştiere rezonantă (elastică) şi o probabilitate cu formarea sau anihilarea unui fonon [6]:

$$W = W_1 + W_2, \tag{3.152}$$

unde

$$W_1 = \frac{\mathfrak{M}}{\varepsilon_0^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \left| \sum_l e^{i\Delta k l} \right|^2 \left| \sum_s e^{i\Delta k r^{(s)} - G^{(s)}} F(\varepsilon_1) \right|^2, \tag{3.153}$$

$$W_2 = \mathfrak{M} \sum_{\alpha_0} \left\{ \left| \sum_l e^{-i(\Delta k + q_0) l} \right|^2 \left[\frac{(\bar{n}_{\alpha_0} + 1)}{[\varepsilon_1 + \hbar\omega_{\alpha_0}]^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \times \right. \right.$$

$$\times \left| \sum_s e^{-i(\Delta k + q_0) r^{(s)} - G^{(s)}} N^+(\varepsilon_1) \right|^2 + \tag{3.154}$$

$$\left. \left. + \frac{\bar{n}_{\alpha_0}}{[\varepsilon_0 - \hbar\omega_{\alpha_0}]^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \left| \sum_s e^{-i(\Delta k - q_0) r^{(s)} - G^{(s)}} N^-(\varepsilon_1) \right|^2 \right] \right\}.$$

S-au folosit notațiile

(3.155) $$\boldsymbol{R}_0^{(sl)} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{r}^{(s)},$$

(3.156) $$F(\varepsilon_1) = \sum_{\tau\tau'} \left\{ \left[\prod_\alpha \frac{(C_1^{(s)})^{\tau'} (C_2^{(s)})^{\dagger}}{\tau!\,\tau'!} \right] \frac{\frac{\gamma}{2} + i\left[\varepsilon_1 + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha(\tau' - \tau)\right]}{\left[\varepsilon_1 + \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha(\tau' - \tau)\right]^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \right\},$$

(3.157) $$C_1^{(s)} = \overline{n}_\alpha (p_{k_0\alpha}^{(s)})\,(p_{k'\alpha}^{(s)}),$$

(3.158) $$C_2^{(s)} = (\overline{n}_\alpha + 1)\,(p_{k_0\alpha}^{(s)})\,p_{k'\alpha}^{(s)},$$

(3.159) $$N^+(\varepsilon_1) = (p_{k_0\alpha}^{(s)})\,F(\varepsilon_1) - p_{k'\alpha}^{(s)} F(\varepsilon_1 + \hbar\omega_\alpha),$$

unde W_1 este probabilitatea ca împrăștierea să fie rezonantă, adică fotonul difuzat să nu piardă și nici să cîștige în energie și W_2 probabilitatea ca fotonul difuzat să excite rețeaua (anihilarea sau crearea unui foton).

Primul fapt pe care-l constatăm este că, în probabilitatea proceselor γ pentru cazul legăturilor tari, contribuția tranzițiilor zero fononice, linia Mössbauer ($\tau = \tau' = 0$), este predominantă (vezi W_e, W_1 și W_2), după care, în proporție de $\frac{1}{N}$ urmează tranzițiile unifononice ș.a.m.d.

Valorile $\tau = \tau' \neq 0$ corespund de asemenea unor contribuții la linia Mössbauer, dar de intensități mai slabe față de $\tau' = \tau = 0$. În plus, pentru împrăștiere observăm că linia Mössbauer atinge o valoare maximă pentru un unghi Bragg $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{q}'$, unde $\boldsymbol{q}'$ este un vector al rețelei reciproce.

Din studiul spectrului energetic al fotonilor emiși de nuclee aflate în rețea mai mult sau mai puțin rigidizate, se desprind următoarele concluzii:

1) spectrul de emisie a nucleului liber este o gaussiană de lărgime $2\sqrt{E_R\varepsilon}$, centrată pe $E_0 - E_R$;

2) spectrul de emisie al nucleului slab legat în rețea este o gaussiană zimțată, în care se pune în evidență o lorentziană de lărgime γ centrată pe E_0 care corespunde proceselor zerofononice și un pic al proceselor unifononice;

3) pe măsură ce nucleul este rigidizat în rețea, intensitatea gaussianei zimțate scade, picul unifononic se depărtează de E_0 (energia de excitație

a unui fonon este din ce în ce mai puţin compensată de recul), iar lorentziana creşte în intensitate;

4) spectrul de emisie al unui nucleu puternic rigidizat conţine practic numai lorentziana (care a crescut în intensitate).

BIBLIOGRAFIE

1. D. Barb, S. Constantinescu, D. Ţarină, Rev. Roum. Phys., **16**, 263 (1971)
2. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, North Holland Publishing Company, 1967.
3. I. P. Dzub, A. F. Lubchenko, Sov. Phys. Doklady, **6**, 33 (1961).
4. W. E. Lamb, Phys. Rev., **55**, 190 (1939).
5. R. L. Mössbauer, Z. Physik, **151**, 124 (1958).
6. I. P. Dzub, A. F. Lubchenko, Sov. Phys. Solid State, **3**, 1651 (1962).
7. A. Abragam, *L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes*, New York — Londra, Gordon and Breach, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 4

INTERACȚIUNI HIPERFINE ÎN EFECTUL MÖSSBAUER

4.1. INTRODUCERE

Datorită faptului că în majoritatea cazurilor lărgimile naturale ale liniilor gama asociate cu tranzițiile fără recul sînt mici în comparație cu energiile caracteristice de interacțiune ale nucleelor cu electronii lor vecini, interacțiuni foarte mici între nucleu și electronii orbitali care nu pot fi observate direct prin alte metode, se manifestă foarte marcant în spectrul Mössbauer. Spectrul de rezonanță gama fără recul prezintă astfel o structură hiperfină, a cărei cercetare conduce la determinarea unor parametri atomici și nucleari, constituind baza pentru aplicațiile tehnicii efectului Mössbauer.

În cele ce urmează ne propunem să deducem expresiile energiilor de interacțiune hiperfină, considerînd nucleul ca o distribuție de sarcină statică sau în mișcare staționară. În acest scop este util să facem cîteva considerații asupra problemei multipolilor electrici și magnetici, problemă tratată de obicei în cursuri de electrodinamică (de exemplu [1]).

4.1.1. MULTIPOLI ELECTRICI

Să considerăm nucleul ca o distribuție de sarcină statică și să notăm cu e_i și $\boldsymbol{r}_i$ sarcinile și, respectiv, pozițiile particulelor față de un sistem de coordonate cu originea în interiorul sistemului de particule.

Potențialul scalar φ al cîmpului, produs de toate sarcinile, în punctul de rază vectoare $\boldsymbol{R}_0$ este dat de expresia

$$\varphi = \sum_i \frac{e_i}{|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{r}_i|}. \tag{4.1}$$

Să considerăm cazul $|\boldsymbol{R}_0| \gg |\boldsymbol{r}_i|$, care corespunde situației unui atom format din nucleu și învelișul său electronic, cînd evident, se poate considera că raza nucleară este mult mai mică decît distanța pînă la învelișul electronic. Se observă că termenul general al dezvoltării potențialului este tocmai funcția generatoare a polinoamelor Legendre:

$$\frac{1}{|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{r}_i|} = \frac{1}{R_0} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{R_0}\right)^l P_l(\cos\chi), \tag{4.2}$$

unde χ este unghiul dintre $\boldsymbol{R}_0$ şi $\boldsymbol{r}_i$. Conform teoremei de compunere a funcţiilor sferice :

$$(4.3)\quad P_l(\cos\chi) = \sum_{m=-l}^{+l} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos\theta_0)\, P_l^{|m|}(\cos\theta_i)\, e^{-im(\varphi_0-\varphi_i)},$$

unde (θ_0, φ_0) şi (θ_i, φ_i) sînt unghiurile formate de $\boldsymbol{R}_0$, respectiv $\boldsymbol{r}_i$ cu axele de coordonate, iar $P_l^{|m|}$ polinoamele lui Legendre asociate.

Expresia (4.1) a potenţialului φ devine

$$(4.4)\quad \varphi = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{R_0^{l+1}} \sum_{m=-l}^{+l} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|}(\cos\theta_0)\, e^{-im\varphi_0} D_m^{(l)},$$

unde

$$(4.5)\quad D_m^{(l)} = \sum_i e_i r_i^l \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|}(\cos\theta_i)\, e^{im\varphi_i}.$$

Ansamblul de $(2l+1)$ mărimi $D_m^{(l)}$ reprezintă momentul polar de ordinul 2^l al sistemului de sarcini. Se observă că momentul electric de pol zero (monopolar) este chiar sarcina totală a sistemului de sarcini :

$$(4.6)\quad D^{(0)} = \sum_i e_i .$$

Momentul electric de pol $l = 2$ (cuadrupolar) are expresia

$$(4.7)\quad D_m^{(2)} = \sum_i e_i r_i^2 \sqrt{\frac{(2-|m|)!}{(2+|m|)!}}\, P_2^{|m|}(\cos\theta_i) e^{im\varphi_i}.$$

Toate momentele 2^l polare cu l impar sînt funcţii impare (sînt polinoame de grad impar în coordonate şi îşi schimbă semnul la inversiunea coordonatelor). Datorită acestui fapt, matricele operatorilor corespunzători acestor momente au elemente diferite de zero numai pentru tranziţiile dintre stări cu paritate diferită. Într-adevăr, fie $\hat{O}$ operatorul moment impar :

$$\hat{O} \xrightarrow[\text{coordonate}]{\text{inversiune}} -\hat{O},$$

şi fie $< \psi_j|\hat{O}|\psi_i >$ un element de matrice al acestui operator între stările ψ_i şi ψ_j. Dacă ψ_i şi ψ_j au aceeaşi paritate, de exemplu sînt funcţii impare

amîndouă, atunci orice element de matrice la o inversiune de coordonate se comportă astfel:

$$<\psi_j|\hat{O}|\psi_i> \xrightarrow[\text{coordonate}]{\text{inversiune}} <-\psi_j|-\hat{O}|-\psi_i> = -<\psi_j|\hat{O}|\psi_i>,$$

prin urmare $<\psi_j|\hat{O}|\psi_i> = 0$, deoarece elementul de matrice trebuie să rămînă același la o inversiune de coordonate (conservarea parității). Dacă ψ_i și ψ_j au parități diferite, matricea operatorului $\hat{O}$ poate avea însă elemente diferite de zero:

$$<\psi_j|\hat{O}|\psi_i> \xrightarrow[\text{coordonate}]{\text{inversiune}} <-\psi_j|-\hat{O}|\psi_i> = <\psi_j|\hat{O}|\psi_i>.$$

În orice caz, matricea unui astfel de operator are toate elementele diagonale nule:

$$<\psi_i|\hat{O}|\psi_i> \to -<\psi_i|\hat{O}|\psi_i>,$$

deci *valorile medii* ale tuturor momentelor 2^l polare impare ale oricărui sistem de particule în stări staționare vor fi egale cu zero.

Considerațiile de mai sus explică de ce în interacțiunea nucleului cu vecinătatea sa intervin numai multipolii electrici de ordin par (momentul de monopol ($l = 0$), momentul de cuadrupol ($l = 2$) ș.a.m.d.)

4.1.2. MULTIPOLI MAGNETICI

Să considerăm acum nucleul ca o distribuție de sarcini în mișcare staționară. Potențialul vector mediu (în timp) $\overline{\boldsymbol{A}}$ al cîmpului creat de aceste sarcini în mișcare într-un punct de observație $\boldsymbol{R}_0$ este dat de expresia:

$$\overline{\boldsymbol{A}} = \frac{1}{c}\sum_i \frac{\overline{e_i \boldsymbol{v}_i}}{|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{r}_i|}. \tag{4.8}$$

Procedînd ca și în cazul potențialului scalar, se obține la distanțe mari față de sistemul de sarcini următoarea formă pentru $\overline{\boldsymbol{A}}$:

$$\overline{\boldsymbol{A}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{R_0^{l+1}} \sum_{m=-l}^{+l} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|}(\cos\theta_0) e^{im\varphi_0} \boldsymbol{M}_m^{(l)}, \tag{4.9}$$

unde factorii

$$M_m^{(l)} = \sum_i \overline{e_i v_i r_i^l} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, \overline{P_l^{|m|}(\cos\theta_i)\, e^{im\varphi_i}} \tag{4.10}$$

conţin expresiile momentelor multipolare magnetice. Momentul de pol zero ($l = 0$) ne dă

$$\overline{\boldsymbol{A}^{(0)}} = \frac{1}{cR_0} \sum_i \overline{e_i \boldsymbol{v}_i}. \tag{4.11}$$

Se observă că expresia $\sum_i \overline{e_i \boldsymbol{v}_i}$ se anulează, deoarece este valoarea medie a derivatei în timp a mărimii $(\sum_i e_i \boldsymbol{r}_i)$, care variază într-un interval finit. Prin urmare, momentul magnetic de pol zero este nul. Acelaşi lucru se poate spune pentru toate momentele magnetice pare din dezvoltarea lui $\bar{\boldsymbol{A}}$.

Primul moment magnetic impar corespunde lui $l = 1$:

$$\overline{\boldsymbol{A}^{(1)}} = \frac{1}{R_0^2}\left[\sin\theta_0 e^{i\varphi_0}\left(\frac{1}{c}\sum_i \overline{e_i \boldsymbol{v}_i r_i \sin\theta_i e^{-i\varphi_i}}\right) + \right. \tag{4.12}$$

$$\left. + \cos\theta_0\left(\frac{1}{c}\sum_i \overline{e_i \boldsymbol{v}_i r_i \cos\theta_i}\right) + \sin\theta_0 e^{-i\varphi_0}\left(\frac{1}{c}\sum_i \overline{e_i \boldsymbol{v}_i r_i \sin\theta_i e^{i\varphi_i}}\right)\right].$$

Alegînd pe $\boldsymbol{R}_0$ în direcţia lui z ($\theta_0 = 0$) şi observînd că putem scrie

$$r_i \cos\theta_i = -\boldsymbol{r}_i \nabla\left(\frac{1}{R_0}\right),$$

avem

$$\overline{\boldsymbol{A}^{(1)}} = -\frac{1}{c}\sum_i \overline{e_i \boldsymbol{v}_i \left(\boldsymbol{r}_i \nabla \frac{1}{R_0}\right)}.$$

Se poate arăta uşor că $\overline{\boldsymbol{A}^{(1)}}$ se poate scrie sub o formă mai simplă:

$$\overline{\boldsymbol{A}^{(1)}} = \left[\nabla \frac{1}{R_0} \times \boldsymbol{\mu}\right], \tag{4.13}$$

unde

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2c}\sum_i \overline{e_i(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{v}_i)} \tag{4.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

este momentul magnetic dipolar al sistemului.

Momentul magnetic următor diferit de zero este cel de octupol ($l = 3$), avînd expresia unui polinom Legendre de gradul trei. Înlocuind sumarea prin integrare și produsul $e_i v_i$ prin densitatea de curent j, momentul magnetic de octupol poate fi reprezentat sub forma

$$\Omega = \int \frac{r^3}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \operatorname{div} M \, \mathrm{d}\tau, \tag{4.15}$$

unde M este densitatea magnetizării nucleare.

În cazul nucleului nu au fost observate momente electrice și magnetice de ordin mai înalt decît cele amintite (monopol și cuadrupol electric, respectiv dipol și octupol magnetic), momentul de octupol avînd de fapt un rol neglijabil în cele mai multe investigații.

Considerînd nucleul o distribuție de sarcini în mișcare staționară, proprietățile sale electrice și magnetice pot fi descrise de momentele multipolare de ordin 2^l din dezvoltarea potențialului scalar, respectiv a potențialului vector al acestei distribuții. Definirea cuantică a acestor momente are aceeași formă, ele trebuind însă să fie considerate mărimi operatoriale. Interacțiunea momentului electric de pol zero, ($l = 0$) (monopol electric), cu o distribuție de sarcini care penetrează nucleul provoacă deplasări ale nivelelor nucleare și se manifestă în spectrul Mössbauer prin așa-numita *deplasare izomerică*.

Interacțiunea momentului electric de pol doi ($l = 2$) (momentul electric cuadrupolar nuclear), cu un gradient de cîmp electric provoacă despicări ale nivelelor nucleare, spectrul Mössbauer al radiației provenite din aceste nuclee prezentînd o structură hiperfină cuadrupolară.

În sfîrșit, interacțiunea momentului magnetic de pol unu ($l = 1$) (momentul magnetic dipolar al nucleului), cu un cîmp magnetic provoacă de asemenea despicări ale nivelelor nucleare, apărînd așa-numita structură hiperfină magnetică.

Examinarea acestor structuri hiperfine permite obținerea unor parametri atomici și nucleari uneori inaccesibili prin alte metode de investigație și constituie baza pentru aplicațiile efectului Mössbauer într-un cîmp foarte larg de cercetare, și îndeosebi în studiul stării solide.

4.2. INTERACȚIUNILE ELECTRICE ȘI MAGNETICE ALE NUCLEULUI CU VECINĂTATEA SA

În această secțiune se prezintă deducerea expresiilor energiilor de interacțiune hiperfină, folosind considerațiile introductive, adică privind nucleul ca o distribuție de sarcină statică (pentru interacțiunea electrică) sau în mișcare staționară (pentru interacțiunea magnetică).

Scanned with OKEN Scanner

4.2.1. INTERACŢIUNEA ELECTRICĂ

Se presupune că sarcina nucleară este distribuită, cu densitatea $\rho(\boldsymbol{r})$, într-un cîmp electric de potenţial $V(\boldsymbol{r})$. Originea sistemului de coordonate se alege în interiorul distribuţiei de sarcină nucleară de simetrie oarecare.

Expresia clasică a energiei de interacţiune E a unei distribuţii de sarcini de densitate $\rho(\boldsymbol{r})$ cu un potenţial $V(\boldsymbol{r})$ are forma

$$E = \int \rho(\boldsymbol{r})\, V(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau, \tag{4.16}$$

unde $\mathrm{d}\tau$ este elementul de volum, iar integrarea se face pe întreg volumul ocupat de $\rho(\boldsymbol{r})$. Cînd cîmpul electric generat de potenţialul $V(\boldsymbol{r})$ are variaţii mici în domeniul ocupat de distribuţia ρ, potenţialul $V(\boldsymbol{r})$ se poate dezvolta într-o serie Taylor în jurul originii lui $\boldsymbol{r}$:

$$V(\boldsymbol{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} x^{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x^{\alpha}}\right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} x^{\alpha} x^{\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^{\alpha}\, \partial x^{\beta}}\right)_0 + \ldots, \tag{4.17}$$

unde x^{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) sînt coordonatele carteziene x, y, z. Notînd

$$V_{\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial x^{\alpha}}\right)_0, \qquad V_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^{\alpha}\, \partial x^{\beta}}\right)_0, \tag{4.18}$$

expresia energiei de interacţiune primeşte forma

$$E = V(0) \int \rho(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x^{\alpha} \rho(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int x^{\alpha} x^{\beta} \rho(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau. \tag{4.19}$$

Alegînd originea sistemului de coordonate în centrul de masă al nucleului (care coincide de fapt cu centrul său de sarcină), termenii energiei de interacţiune au următoarele semnificaţii:

— primul termen reprezintă energia electrostatică a nucleului considerat ca sarcină punctuală şi nu prezintă interes pentru scopul nostru;

— al doilea termen din dezvoltare conţine momentul electric dipolar al nucleului şi valoarea sa medie (integrarea produsului $x^{\alpha}\,\rho$ pe întregul volum al distribuţiei) se anulează în condiţia în care distribuţia $\rho(\boldsymbol{r})$ este o funcţie pară;

— al treilea termen reprezintă aşa-numitul termen cuadrupolar electric:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \int x^{\alpha} x^{\beta} \rho(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\tau. \tag{4.20}$$

Scanned with OKEN Scanner

Adăugînd și scăzînd termenul $\frac{1}{3}\,\delta_{\alpha\beta}\,r^2\rho(\boldsymbol{r})$, care nu depinde de orientarea nucleului, $E^{(2)}$ primește o formă mai convenabilă:

$$E^{(2)} = \frac{1}{6}\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}\int(3x^\alpha x^\beta - \delta_{\alpha\beta}\,r^2)\,\rho(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\tau + \delta_{\alpha\beta}\,V_{\alpha\beta}\int r^2\rho(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}\tau. \tag{4.21}$$

4.2.1.1. DEPLASAREA IZOMERICĂ

Dacă potențialul $V(\boldsymbol{r})$ se datorește unor sarcini care penetrează nucleul, el satisface ecuația lui Poisson:

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = -\,4\pi q\,|\,\psi(0)\,|^2, \tag{4.22}$$

unde q este valoarea sarcinii exterioare și $|\,\psi(0)\,|^2$ densitatea de probabilitate a sarcinilor q la nucleu. Termenul al doilea din (4.21) va exprima în acest caz energia de interacțiune a nucleului cu potențialul unei distribuții de sarcini interioare:

$$E_D = -\,\frac{2\pi}{3}\,Zqe\,|\,\psi(0)\,|^2 < R^2 >, \tag{4.23}$$

unde

$$< R^2 > = \frac{1}{Z}\cdot\int r^2\rho'\,\mathrm{d}\tau\,; \qquad \rho' = \frac{\rho}{e} \tag{4.24}$$

este valoarea pătratică medie a razei nucleare, Z numărul de sarcini al nucleului, iar ρ' numărul de sarcini pe unitatea de volum.

Aici q este de fapt sarcina electronică, așa încît interacțiunea ei cu distribuția de sarcină nucleară, presupusă sferică, de rază R și dispusă uniform, va fi descrisă de formula

$$E_D = -\,\frac{2\pi}{3}\,Ze^2\,|\,\psi(0)\,|^2 < R^2 >. \tag{4.25}$$

Efectul acestei interacțiuni este o deplasare a nivelelor energetice nucleare, care va fi diferită pentru nuclee cu aceeași sarcină, dar cu distribuții diferite ale sarcinilor electrice care le penetrează, sau pentru nuclee cu aceeași sarcină dar mase diferite (izotopii) sau pentru nuclee cu aceeași sarcină și masă, dar aflați în stări nucleare di-

Scanned with OKEN Scanner

ferite (izomerii). În figura 4.1 sînt ilustrate aceste deplasări pentru două nuclee identice aflate în stări nucleare şi în vecinătăţi S şi A diferite.

În general, $E_S \neq E_A$. Diferenţa $\delta = E_S - E_A$ poartă denumirea de deplasare izomerică şi are expresia

$$\delta = [(E_D)_{exc} - (E_D)_f]_S - [(E_D)_{exc} - (E_D)_f]_A \tag{4.26}$$

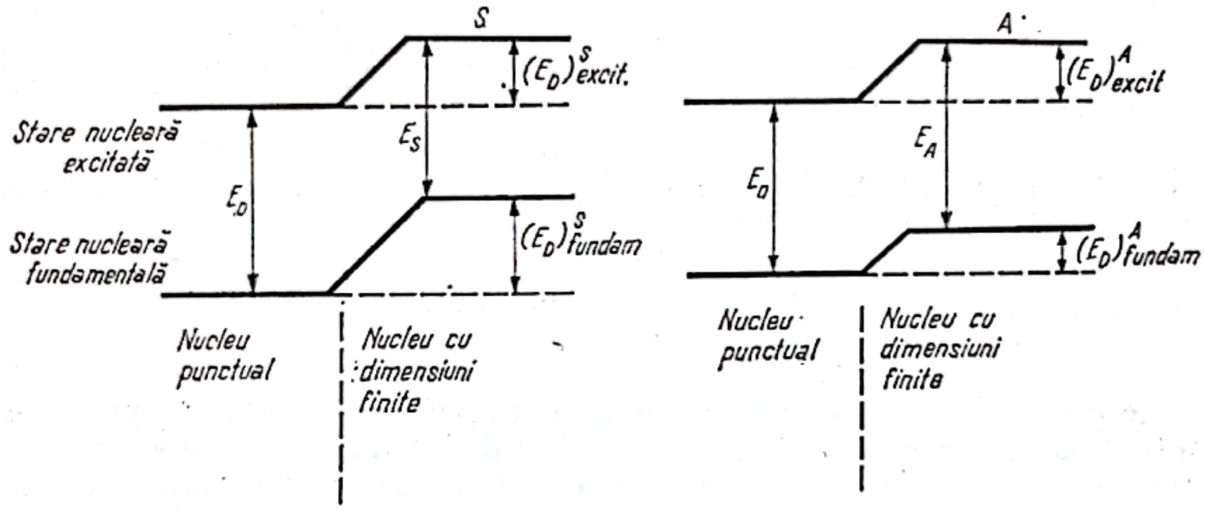


Fig. 4.1. — Deplasarea izomerică pentru nuclee aflate în stări nucleare şi vecinătăţi diferite.

sau, presupunînd că $<R^2>$ nu depinde de vecinătatea nucleului şi $|\psi(0)|^2$ nu depinde de starea sa de excitare,

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \left[|\psi(0)|^2_A - |\psi(0)|^2_S \right] [< R^2 >_{exc} - < R^2 >_f]. \tag{4.27}$$

După cum rezultă din (4.27), deplasarea izomerică nucleară este dată de un produs de doi factori : un factor de natură nucleară, care depinde în particular de diferenţa dintre raza stării izomerice excitate şi cea a stării fundamentale, şi un factor de natură atomică reprezentat de densitatea sarcinii electronice la nucleu.

4.2.1.2. INTERACŢIUNEA CUADRUPOLARĂ

Dacă potenţialul V se datoreşte unor sarcini exterioare distribuţiei ρ, el satisface ecuaţia lui Laplace

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0 \tag{4.28}$$

și termenul al doilea din (4.21) se anulează. Energia de interacțiune a nucleului cu potențialul unei distribuții de sarcini exterioare lui are, prin urmare,expresia

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int (3x^\alpha x^\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho(\boldsymbol{r}) \, d\tau, \tag{4.29}$$

numită interacțiune electrică cuadrupolară.

Pentru a găsi expresia cuantică a interacțiunii electrice cuadrupolare, se trece de la densitatea clasică $\rho(\boldsymbol{r})$ la operatorul cuantic corespunzător :

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_p e_p \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_p), \tag{4.30}$$

unde suma se ia pe toți nucleonii $p = 1, \ldots, n$, iar e_p ia valorile

$$e_p = \begin{cases} e \text{ — pentru protoni,} \\ 0 \text{ — pentru neutroni.} \end{cases}$$

Se obține astfel

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \sum_p \int (3x^\alpha x^\beta - \delta_{\alpha\beta} r_p^2) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_p) \, d\tau \tag{4.31}$$

sau, ținînd cont de proprietățile funcției delta, obținem pentru hamiltonianul de interacțiune cuadrupolară expresia

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \sum_p (3x_p^\alpha x_p^\beta - \delta_{\alpha\beta} r_p^2). \tag{4.32}$$

Întrucît $\mathcal{H}_Q$ conține suma după toate particulele nucleare, expresia sa este foarte incomodă pentru aplicații. Pentru a o aduce la o formă mai ușor de manipulat, este necesar să fie studiate numai elementele de matrice de forma $<Im\eta|\mathcal{H}_Q|Im'\eta>$ pentru aceleași numere cuantice I și η, deoarece interesează doar orientarea spațială a nucleului într-o stare energetică dată. După cum se știe, pentru aceste elemente de matrice este valabilă teorema Wigner-Eckart, conform căreia suma din expresia lui $\mathcal{H}_Q$ (tensorul moment electric cuadrupolar) se poate înlocui cu un operator tensorial.

Scanned with OKEN Scanner

Să considerăm o stare nucleară staţionară, avînd un spin I şi o degenerare de ordinul $(2I + 1)$. Teorema Wigner-Eckart afirmă că în interiorul multiplicităţii constituite de cele $(2I + 1)$ substări ale stării nucleare I degenerate, toţi tensorii simetrici de ordinul doi cu urmă nulă au elemente de matrice proporţionale cu ale tensorului format din componentele momentului cinetic. Avem, aşadar,

$$\left\langle Im\eta \left| \sum_{p}^{\text{Protoni}} (3x_p^\alpha x_p^\beta - \delta_{\alpha\beta} r_p^2) \right| Im'\eta \right\rangle =$$

$$= C \left\langle Im\eta \left| 3\frac{I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha}{2} - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right| Im'\eta \right\rangle, \tag{4.33}$$

unde $C = \text{const}$, aceeaşi pentru oricare set m, m', α şi β. Pentru determinarea valorii lui C se consideră relaţia de mai sus în cazul particular $m = m' = I$ şi $\alpha = \beta = z$:

$$\left\langle II\eta \left| \sum_{p}^{\text{Protoni}} (3z_p^2 - r_p^2) \right| II\eta \right\rangle = C \langle II\eta | 3I_z^2 - I^2 | II\eta \rangle. \tag{4.34}$$

Expresia din partea stîngă a egalităţii (4.34) reprezintă prin definiţie momentul cuadrupolar Q al nucleului. În evaluarea părţii din dreapta a aceleiaşi expresii, numerele cuantice se pot omite, deoarece corespund unor operatori care comută cu I_z şi I^2. Ţinînd cont de relaţiile

$$\begin{aligned} I_z|m\rangle &= m|m\rangle; & I^2|m\rangle &= I(I+1)|m\rangle, \\ I_z|I\rangle &= I|I\rangle; & I^2|I\rangle &= I(I+1)|I\rangle, \end{aligned} \tag{4.35}$$

valoarea constantei C rezultă

$$C = \frac{Q}{I(2I-1)}, \tag{4.36}$$

iar pentru $\mathcal{H}_Q$ se obţine

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2}(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right]. \tag{4.37}$$

Vom face cîteva observaţii cu privire la expresia (4.37) obţinută pentru hamiltonianul de interacţiune cuadrupolară.

Scanned with OKEN Scanner

a) Pare curios faptul că pentru determinarea tensorului moment electric cuadrupolar, în loc de cunoașterea celor nouă componente ale sale este necesară cunoașterea unei singure mărimi eQ. Aceasta se întîmplă din cauză că precizarea spinului nuclear I înseamnă conferirea unei simetrii axiale sarcinii nucleare, dar pentru o simetrie axială tensorul moment electric cuadrupolar are o singură componentă:

$$\frac{1}{2}\int (3z^2 - r^2)\,\rho\,\mathrm{d}\tau, \tag{4.38}$$

eQ fiind mărimea cuantică echivalentă acestei componente.

b) Se observă că hamiltonianul interacțiunii cuadrupolare se anulează pentru o distribuție de sarcină nucleară cu simetrie sferică (în acest caz, $Q = 0$) și pentru o simetrie cubică a potențialului sarcinilor exterioare ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$).

c) Momentul cuadrupolar Q este nul nu numai pentru $I = 0$, ci și pentru $I = \frac{1}{2}$, după cum se poate vedea din expresia sa.

d) Expresia energiei de interacțiune cuadrupolară conține operatorul I_z numai la puterea a doua, ceea ce înseamnă că stările nucleare al căror număr cuantic magnetic m diferă numai prin semn rămîn degenerate.

Vom exprima acum pe $\mathcal{H}_Q$ într-un sistem arbitrar de coordonate. În acest caz, expresia generală (4.37) se poate scrie sub forma

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)}[V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + \\ + 3V_{xy}(I_xI_y + I_yI_x) + 3V_{yz}(I_yI_z + I_zI_y) + 3V_{zx}(I_xI_z + I_zI_x)]. \tag{4.39}$$

Ținînd seama de expresia operatorilor de ridicare și de coborîre, avem

$$I_xI_y + I_yI_x = -\frac{\mathrm{i}}{2}(I_+^2 + I_-^2),$$

$$I_xI_z + I_zI_x = \frac{1}{2}[(I_+I_z + I_zI_+) + (I_-I_z + I_zI_-)],$$

$$I_yI_z + I_zI_y = \frac{\mathrm{i}}{2}[(I_-I_z + I_zI_-) - (I_+I_z + I_zI_+)].$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd aceste expresii în (4.39) şi avînd în vedere şi ecuaţia lui Laplace (4.28), obţinem

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\Big[V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy})(I_+^2 + I_-^2) -$$

$$- iV_{xy}(I_+^2 - I_-^2) + V_{xz}(I_+ I_z + I_z I_+) +$$

$$+ V_{xz}(I_- I_z + I_z I_-) + iV_{zy}(I_- I_z + I_z I_-) -$$

$$- iV_{zy}(I_+ I_z + I_z I_+)\Big] = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\Big\{V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + \tag{4.40}$$

$$+\Big[\frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) - iV_{xy}\Big]I_+^2 + \Big[\frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) + iV_{xy}\Big]I_-^2 +$$

$$+ (V_{xz} - iV_{zy})(I_+ I_z + I_z I_+) + (V_{xz} + iV_{zy})(I_- I_z + I_z I_-)\Big\}.$$

Introducînd notaţiile

$$V_0 = V_{zz},$$

$$V_{\pm 1} = V_{xz} \pm iV_{zy}, \tag{4.41}$$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy},$$

obţinem următoarea formă a hamiltonianului interacţiunii cuadrupolare exprimat într-un sistem arbitrar de coordonate:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)}[V_0(3I_z^2 - I^2) + V_{+1}(I_- I_z + I_z I_-) +$$

$$+ V_{-1}(I_+ I_z + I_z I_+) + V_{+2} I_-^2 + V_{-2} I_+^2]. \tag{4.42}$$

Tensorul gradientului cîmpului electric $V_{\alpha\beta}$ se poate exprima întotdeauna printr-o alegere convenabilă a axelor de coordonate sub o formă

diagonală cu componentele nenule V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}. În acest caz, expresia (4.42) a hamiltonianului se simplifică sub forma

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)}\left[V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy})(I_-^2 + I_+^2)\right]. \tag{4.43}$$

Din ultima relație se observă că pentru determinarea lui $\mathcal{H}_Q$ într-un sistem de coordonate legat de axele principale ale tensorului $V_{\alpha\beta}$ sînt necesari doar doi parametri:

$$eq = V_{zz}, \tag{4.44}$$

numit gradient de cîmp, și

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \tag{4.45}$$

numit parametru de asimetrie, care, în cazul unei simetrii axiale ($V_{xx} = V_{yy}$) se anulează. De obicei axele x, y, z se aleg astfel încît $|V_{zz}| \geqslant |V_{yy}| \geqslant |V_{xx}|$, deci $0 \leqslant \eta \leqslant 1$. Ținînd cont de notațiile (4.44) și (4.45), expresia hamiltonianului devine

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}\left[3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\right], \tag{4.46}$$

expresie utilizată în numeroase cazuri.

4.2.2. INTERACȚIUNEA MAGNETICĂ

Hamiltonianul interacțiunii magnetice a unui nucleu de moment magnetic dipolar $\boldsymbol{\mu}$ cu un cîmp magnetic $\boldsymbol{H}$ este dat de expresia

$$\mathcal{H}_M = -\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{H}. \tag{4.47}$$

De obicei termenul de octupol magnetic nuclear are o influență extrem de mică în interacțiunea nucleului cu un cîmp magnetic și se neglijează. Momentul magnetic dipolar $\boldsymbol{\mu}$ este proporțional cu momentul cinetic $\boldsymbol{J}$ al nucleului considerat:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_n \boldsymbol{J}, \tag{4.48}$$

unde γ_n este așa-numitul raport giromagnetic. Se mai poate scrie

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_n \hbar \boldsymbol{I}, \tag{4.49}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $\boldsymbol{I}$ este operatorul moment cinetic. La rîndul său, (4.49) se mai poate scrie şi sub forma

$$\boldsymbol{\mu} = g\,\beta\,\boldsymbol{I}, \tag{4.50}$$

unde g este factorul de despicare spectroscopică şi

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \tag{4.51}$$

este magnetonul lui Bohr. Se observă că

$$\gamma_n \hbar = g\,\beta$$

sau

$$\gamma_n = g\frac{e}{2mc}; \tag{4.52}$$

Aşadar, expresia lui $\mathcal{H}_M$ în funcţie de momentul cinetic (spinul) nuclear se poate scrie sub forma finală

$$\mathcal{H}_M = -\gamma_n \hbar\, \boldsymbol{I}\boldsymbol{H} = -g\,\beta\,\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}. \tag{4.53}$$

4.3. VALORI ŞI FUNCŢII PROPRII ALE NIVELELOR NUCLEARE PERTURBATE

Interacţiunile nucleului cu vecinătatea sa, descrise de operatorii introduşi în secţiunea precedentă, pot fi considerate ca nişte perturbaţii ale energiei nivelelor nucleare. Dacă nivelele nucleare neperturbate au gradul de degenerare s (aceleiaşi valori proprii a energiei $E^{(0)}$ îi corespund funcţiile de undă $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \ldots, \psi_s^{(0)}$), conform teoriei perturbaţiilor independente de timp, corecţiile în aproximaţia de ordinul întîi ale valorilor proprii neperturbate şi funcţiile de undă corespunzătoare acestor corecţii se obţin din relaţiile

$$\psi_p = \sum_{r=1}^{s} C_{pr}^{(0)}\,\psi_r^{(0)} \quad (p = 1, \ldots, s) \tag{4.54}$$

şi din condiţia de normare

$$\int |\psi_p|^2\, \mathrm{d}\tau = 1, \tag{4.55}$$

unde ψ_p este funcţia de undă corespunzătoare corecţiei de energie. În prima aproximaţie, $E_p^{(1)}$ este o combinaţie liniară a funcţiilor proprii

$\psi_r^{(0)}$ ale nivelului neperturbat $E^{(0)}$, iar coeficienții $C_{pr}^{(0)}$ sînt dați de sistemul de ecuații liniare și omogene

$$\sum_{r=1}^{s} (\mathcal{H}_{lr} - E_p^{(1)} \delta_{lr}) C_{pr}^{(0)} = 0 \quad (l = 1, \ldots, s), \tag{4.56}$$

cu condiția

$$|\mathcal{H}_{lr} - E_p^{(1)} \delta_{lr}| = 0. \tag{4.57}$$

Aici $\mathcal{H}_{lr}$ este elementul matricei de perturbație dintre stările $\psi_l^{(0)}$ și $\psi_r^{(0)}$. Relația (4.57) reprezintă ecuația seculară care furnizează corecțiile energetice $E_p^{(1)}$ în aproximația de ordinul întîi.

Se observă de aici că efectul perturbației asupra unui nivel energetic degenerat se concretizează printr-o ridicare totală sau parțială a degenerării, după cum ecuația seculară are sau nu toate rădăcinile distincte.

Pentru calculul perturbației în aproximații de ordin superior se recomandă consultarea lucrării de mecanică cuantică a lui Messiah [2].

În cele ce urmează se deduce matricea de interacțiune a unui nucleu în starea degenerată I în cazul prezenței simultane a unui cîmp magnetic și a unui gradient de cîmp electric, iar apoi se va particulariza, spre exemplificare, calculul funcțiilor de undă corespunzătoare pentru cazul special cînd nivelul excitat are spinul $I = \frac{3}{2}$, iar cel al stării fundamentale este $I = \frac{1}{2}$, caz frecvent întîlnit în practică (de exemplu ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{169}Tm).

În prezența atît a interacțiunii cuadrupolare, cît și a celei magnetice hiperfine, nu este totdeauna indicat să se aleagă direcția cîmpului magnetic de-a lungul axei Oz, deoarece hamiltonianul interacțiunii cuadrupolare are forma simplă (4.46) doar într-un sistem de axe $Oxyz$ legat de cristal.

Direcțiile cîmpului magnetic și a componentelor V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} ale gradientului de cîmp electric într-un sistem de coordonate x, y, z sînt indicate în figura 4.2.

Hamiltonianul total este dat de suma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M, \tag{4.58}$$

unde $\mathcal{H}_Q$ este dat de (4.46), iar $\mathcal{H}_M$ de (4.53), care, ținînd cont de sistemul de referință ales, se scrie

$$\mathcal{H}_M = -\gamma_n \hbar \boldsymbol{I}\,\boldsymbol{H} = -\gamma_n \hbar H [I_z \cos\theta + \sin\theta (I_x \cos\varphi + I_y \sin\varphi)]. \tag{4.59}$$

Introducînd operatorii de ridicare și de coborîre și notațiile

$$a = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}; \quad b = \gamma_n \hbar H = g\beta H, \tag{4.60}$$

putem scrie ecuaţia (4.58) sub forma

$$\mathcal{H} = a\left[(3I_z^2 - I^2) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) - b\,[I_z\cos\theta + \right. \tag{4.61}$$

$$\left. + I_+\left(\frac{1}{2}\sin\theta\cos\varphi + \frac{1}{2i}\sin\theta\sin\varphi\right) + I_-\left(\frac{1}{2}\sin\theta\cos\varphi - \frac{1}{2i}\sin\theta\sin\varphi\right)\right].$$

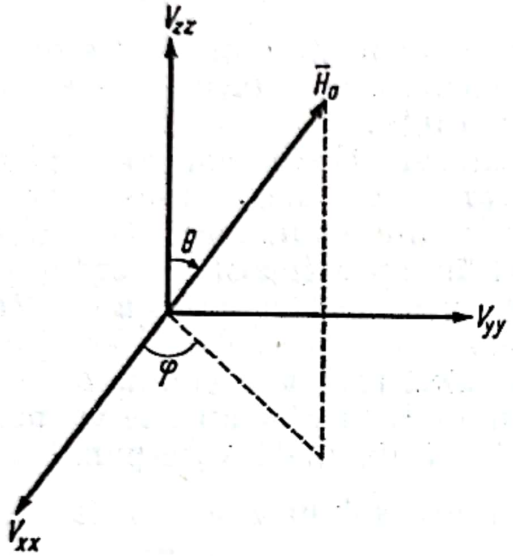


Fig. 4.2. — Direcţia gradientului cîmpului electric şi a cîmpului magnetic în sistemul *Oxyz*.

Ţinînd seama de regulile de acţionare ale operatorilor de ridicare şi de coborîre :

$$\begin{aligned} I_z\,|Im_j> &= m_j|Im_j>, \\ I_+\,|Im_j> &= [I(I+1) - m_j(m_j+1)]^{1/2}\,|I, m_j+1>, \\ I_-\,|Im_j> &= [I(I+1) - m_j(m_j-1)]^{1/2}\,|I, m_j-1>, \end{aligned} \tag{4.62}$$

obţinem pentru elementele de matrice ale interacţiunii următoarea expresie :

$$\begin{aligned} <Im_i|\mathcal{H}|Im_j> = a\Big[&[3m_j^2 - I(I+1)]\,\delta_{m_i m_j} + \\ &+ \frac{\eta}{2}\{[I(I+1) - m_j(m_j+1)]^{1/2}[I(I+1) - \\ &-(m_j+1)(m_j+2)]^{1/2}\,\delta_{m_i m_j+2} + [I(I+1) - m_j(m_j-1)]^{1/2}[I(I+1) - \\ &-(m_j-1)(m_j-2)]^{1/2}\,\delta_{m_i m_j-2}\}\Big] - b\cos\theta\, m_j\,\delta_{m_i m_j} - \end{aligned} \tag{4.63}$$

$$-\frac{1}{2}\sin\theta\, e^{-i\varphi} b\,[I(I+1)-m_j(m_j+1)]^{1/2}\delta_{m_i m_j+1} -$$

$$-\frac{1}{2}\sin\theta\, e^{i\varphi} b[I(I+1)-m_j(m_j-1)]^{1/2}\delta_{m_i m_j-1}.$$

În tabela 4.1 sînt date elementele de matrice pentru cazul particular cînd nivelul excitat are spinul $I=\frac{3}{2}$, iar starea fundamentală spinul $I=\frac{1}{2}$, notîndu-se cu b_0 valoarea lui b pentru starea fundamentală.

Tabela 4.1

Matricea de interacțiune

$I=\frac{3}{2}$

m_i \ m_j	3/2	1/2	−1/2	−3/2
3/2	$3a-\frac{3}{2}b\cos\theta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}b\sin\theta e^{-i\varphi}$	$\eta a\sqrt{3}$	0
1/2	$-\frac{\sqrt{3}}{2}b\sin\theta\, e^{i\varphi}$	$-3a-\frac{1}{2}b\cos\theta$	$-b\sin\theta\, e^{-i\varphi}$	$\eta a\sqrt{3}$
−1/2	$\eta a\sqrt{3}$	$-b\sin\theta\, e^{i\varphi}$	$-3a+\frac{1}{2}b\cos\theta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}b\sin\theta e^{-i\varphi}$
−3/2	0	$\eta a\sqrt{3}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}b\sin\theta e^{i\varphi}$	$3a+\frac{3}{2}b\cos\theta$

$I=\frac{1}{2}$

m_i \ m_j	−1/2	1/2
−1/2	$\frac{1}{2}b_0\cos\theta$	$-\frac{1}{2}b_0\sin\theta\, e^{i\varphi}$
1/2	$-\frac{1}{2}b_0\sin\theta\, e^{-i\varphi}$	$-\frac{1}{2}b_0\cos\theta$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia seculară corespunzătoare pentru determinarea nivelelor energetice în aproximaţia de ordinul întîi pentru starea $I = 3/2$ este următoarea:

$$E^4 - \left[6a^2(\eta^2+3) + \frac{5}{2}b^2\right]E^2 + 6ab^2\left[(1-\eta\cos 2\varphi)\sin^2\theta - \right.$$

$$\left. - 2\cos^2\theta\right]E + 9a^4(\eta^2+3)^2 + \frac{9}{16}b^4 + \frac{9}{2}a^2b^2\left[\eta^2\cos 2\theta + \right. \tag{4.64}$$

$$\left. + 2(3+4\eta\cos 2\varphi)\sin^2\theta - 5\right] = 0,$$

iar pentru starea $I = \frac{1}{2}$ avem

$$E^2 - \frac{1}{4}b_0^2 = 0. \tag{4.65}$$

Practic este imposibil să se dea soluţii analitice pentru ecuaţia (4.64) în cazul general. Se pot însă considera cîteva cazuri particulare care reprezintă situaţii experimentale speciale.

a) *Despicare magnetică pură.* Ecuaţiile caracteristice (4.64) şi (4.65) conduc la următoarele soluţii:

$$\begin{aligned} &{}_{3/2}E_1 = -\frac{3}{2}b, \quad {}_{3/2}E_2 = -\frac{1}{2}b, \quad {}_{3/2}E_3 = \frac{1}{2}b, \\ &{}_{3/2}E_4 = \frac{3}{2}b, \quad {}_{1/2}E_1 = \frac{1}{2}b_0, \quad {}_{1/2}E_2 = -\frac{1}{2}b_0, \end{aligned} \tag{4.66}$$

iar funcţiile de undă corespunzătoare sînt

$$\begin{aligned} &\psi^{(1)}_{3/2} = \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle, \quad \psi^{(2)}_{3/2} = \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \quad \psi^{(3)}_{3/2} = \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, \\ &\psi^{(4)}_{3/2} = \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle, \quad \psi^{(1)}_{1/2} = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, \quad \psi^{(2)}_{1/2} = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle. \end{aligned} \tag{4.67}$$

Scanned with OKEN Scanner

În figura 4.3 este redată despicarea nivelelor energetice în acest caz particular.

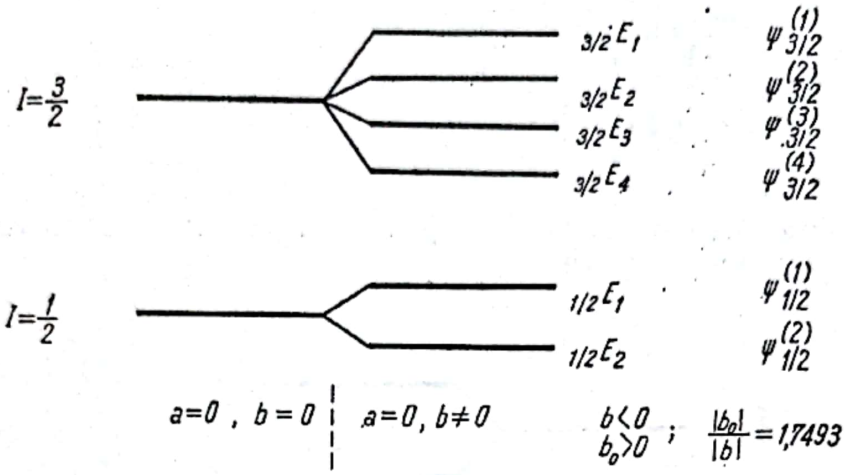


Fig. 4.3. — Despicarea nivelelor energetice în cazul despicării magnetice pure.

b) *Despicare cuadrupolară pură* ($a \neq 0$, $b = 0$; se presupune $a > 0$). În acest caz, din (4.64) și (4.65) se obțin soluțiile

$$(4.68) \qquad {}_{3/2}E_1 = 3a\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \qquad {}_{3/2}E_2 = -3a\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2},$$

$${}_{1/2}E_1 = 0, \qquad {}_{1/2}E_2 = 0,$$

iar pentru funcțiile proprii soluțiile

$$\psi^{(1)}_{3/2,1} = \lambda\left(\pm\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \pm \delta\left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle\right),$$

$$\psi^{(2)}_{3/2,1} = \lambda\left(\pm\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle \pm \delta\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle\right),$$

$$(4.69) \qquad \psi^{(1)}_{3/2,2} = \lambda\left(\pm\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \mp \delta\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle\right),$$

$$\psi^{(2)}_{3/2,2} = \lambda\left(\mp\left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \pm \delta\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle\right),$$

$$\psi^{(1)}_{1/2} = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, \qquad \psi^{(2)}_{1/2} = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle,$$

Scanned with OKEN Scanner

unde

$$(4.70)\qquad \lambda = \frac{\sqrt{3}\left(1+\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}\right)}{\sqrt{\eta^2+3\left(1+\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}\right)^2}}, \qquad \delta = \frac{\eta}{\sqrt{3}\left(1+\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}\right)}.$$

În figura 4.4 este redată despicarea nivelelor energetice în cazul despicării cuadrupolare pure.

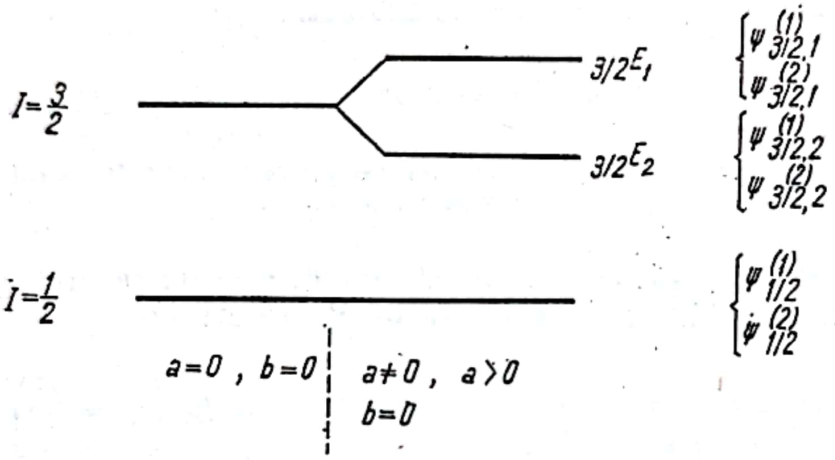


Fig. 4.4. — Despicarea nivelelor energetice în cazul despicării cuadrupolare pure.

c) *Despicare combinată* ($a \neq 0$, $b \neq 0$, $|a| \sim |b|$). Se pot obţine soluţii analitice doar în anumite cazuri, dintre care considerăm mai jos cîteva.

Cazul c.I: $\eta \neq 0$, $\theta = 0$, $\varphi =$ oarecare, $a > 0$, $b < 0$, $b_0 > 0$. Se obţin soluţiile

$$(4.71)\qquad \begin{aligned} {}_{1/2}E_1 &= \frac{1}{2}b_0 & {}_{3/2}E_1 &= -\frac{b}{2}+3a\left[\left(1-\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2},\\ & & {}_{3/2}E_2 &= \frac{b}{2}-3a\left[\left(1+\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2},\\ {}_{1/2}E_2 &= -\frac{1}{2}b_0 & {}_{3/2}E_3 &= -\frac{b}{2}-3a\left[\left(1-\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2},\\ & & {}_{3/2}E_4 &= \frac{b}{2}+3a\left[\left(1+\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2}, \end{aligned}$$

iar funcțiile de undă sînt date de expresiile

$$\psi_{(1/2,1)} = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \qquad \psi_{3/2}^{(1)} = C_{(3/2,1)}^{3/2}\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle + C_{(3/2,1)}^{-1/2}\left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$\psi_{3/2}^{(2)} = C_{(3/2,2)}^{1/2}\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + C_{(3/2,2)}^{-3/2}\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle,$$

(4.72)

$$\psi_{3/2}^{(3)} = C_{(3/2,3)}^{3/2}\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle + C_{(3/2,3)}^{-1/2}\left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle,$$

$$\psi_{(1/2,2)} = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \qquad \psi_{3/2}^{(4)} = C_{(3/2,4)}^{1/2}\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + C_{(3/2,4)}^{-3/2}\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle,$$

unde coeficienții au următoarele valori :

$$C_{(3/2,1)}^{3/2} = \pm \frac{3a\left(1 + \sqrt{\left(1 - \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) - b}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1 + \sqrt{\left(1 - \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) - b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

$$C_{(3/2,1)}^{-1/2} = \pm \frac{\eta a\sqrt{3}}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1 + \sqrt{\left(1 - \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) - b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

$$C_{(3/2,2)}^{1/2} = \pm \frac{3a\left(1 + \sqrt{\left(1 + \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) + b}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1 + \sqrt{\left(1 + \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) + b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

(4.73)

$$C_{(3/2,2)}^{-3/2} = \mp \frac{\eta a\sqrt{3}}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1 + \sqrt{\left(1 + \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) + b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

$$C_{(3/2,3)}^{3/2} = \pm \frac{\eta\, a\sqrt{3}}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1 + \sqrt{\left(1 - \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) - b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

$$C_{(3/2,3)}^{-1/2} = \mp \frac{3a\left(1 + \sqrt{\left(1 - \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) - b}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1 + \sqrt{\left(1 - \frac{b}{3a}\right)^2 + \frac{\eta^2}{3}}\right) - b\right]^2\right\}^{1/2}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

$$C^{1/2}_{(3/2,4)} = \pm \frac{\eta a \sqrt{3}}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1+\sqrt{\left(1+\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}}\right)+b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

$$C^{-3/2}_{(3/2,4)} = \pm \frac{3a\left(1+\sqrt{\left(1+\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}}\right)+b}{\left\{3a^2\eta^2 + \left[3a\left(1+\sqrt{\left(1+\frac{b}{3a}\right)^2+\frac{\eta^2}{3}}\right)+b\right]^2\right\}^{1/2}},$$

În figura 4.5 este redată despicarea nivelelor energetice în acest caz.

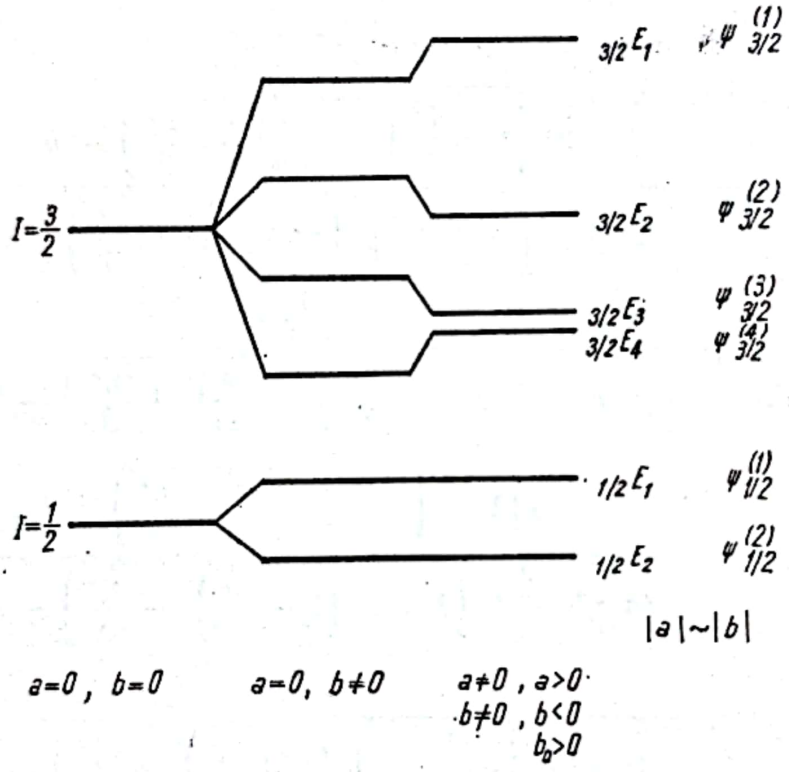


Fig. 4.5. — Despicarea nivelelor energetice în cazul CI.

Cazul c. II: $|a| \ll |b|$, $\eta = 0$, $\theta \neq 0$, $\varphi = 0$. Se obțin soluțiile

$$_{3/2}E_1 = \frac{3}{2}b - \frac{3}{2}a\ (1 - 3\cos^2\theta),$$

$$_{3/2}E_2 = \frac{1}{2}b + \frac{3}{2}a\ (1 - 3\cos^2\theta),$$

$$_{3/2}E_3 = -\frac{1}{2}b + \frac{3}{2}a\ (1 - 3\cos^2\theta),$$

(4.74)
$$ {}_{3/2}E_4 = -\frac{3}{2}\,b - \frac{3}{2}\,a\,(1 - 3\cos^2\theta), $$

$$ {}_{1/2}E_1 = -\frac{1}{2}\,b_0, $$

$$ {}_{1/2}E_2 = \frac{1}{2}\,b_0 $$

și următoarele funcții de undă:

$$ \psi^{(1)}_{3/2} = \pm\sin^3\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle \mp \sqrt{3}\sin^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \cdot $$

$$ \pm\sqrt{3}\cos^2\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \mp \cos^3\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\right\rangle \cdot $$

$$ \psi^{(2)}_{3/2} = \pm\sqrt{3}\sin^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle \mp \sin\frac{\theta}{2}\left(2\cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2}\right)\left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \mp $$

$$ \mp\cos\frac{\theta}{2}\left(2\sin^2\frac{\theta}{2} - \cos^2\frac{\theta}{2}\right)\left|\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle \pm \sqrt{3}\cos^2\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ -\frac{3}{2}\right\rangle, $$

$$ \psi^{(3)}_{3/2} = \pm\sqrt{3}\sin\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle \pm \cos\frac{\theta}{2}\left(2\sin^2\frac{\theta}{2} - \cos^2\frac{\theta}{2}\right)\left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \mp $$

(4.75)

$$ \mp\sin\frac{\theta}{2}\left(2\cos^2\frac{\theta}{2} - \sin^2\frac{\theta}{2}\right)\left|\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle \mp \sqrt{3}\sin^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ -\frac{3}{2}\right\rangle, $$

$$ \psi^{(4)}_{3/2} = \pm\cos^3\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{3}{2}\right\rangle \pm \sqrt{3}\sin\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle \pm $$

$$ \pm\sqrt{3}\sin^2\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle \pm \sin^3\frac{\theta}{2}\left|\frac{3}{2},\ -\frac{3}{2}\right\rangle, $$

$$ \psi^{(1)}_{1/2} = \sin\frac{\theta}{2}\left|\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle + \cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle, $$

$$ \psi^{(2)}_{1/2} = \cos\frac{\theta}{2}\left|\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}\right\rangle - \sin\frac{\theta}{2}\left|\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right\rangle. $$

Scanned with OKEN Scanner

În figura 4.6 este redată despicarea nivelelor energetice în acest caz particular.

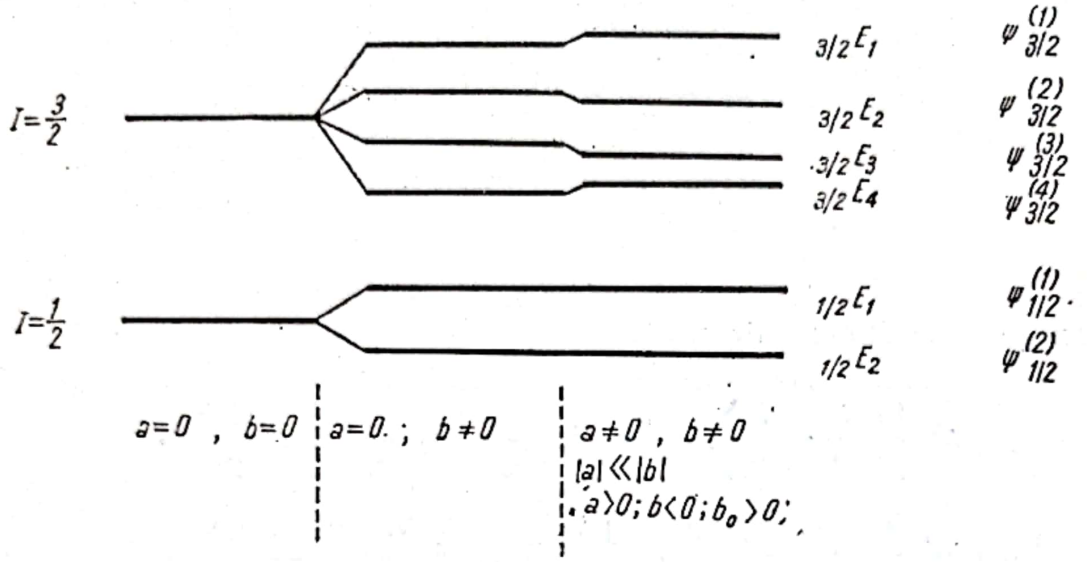


Fig. 4.6. — Despicarea nivelelor energetice în cazul CII.

Cazul c. III : $|a| \gg |b|$, $\eta = 0$, $\theta \neq 0$, φ (arbitrar) $= 0$. Se obţin soluţiile

$$
\begin{aligned}
{}_{3/2}E_1 &= 3a + \frac{3}{2} b \cos\theta \\
{}_{3/2}E_2 &= 3a - \frac{3}{2} b \cos\theta, \\
{}_{3/2}E_3 &= -3a + \frac{1}{2} b(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2}, \\
{}_{3/2}E_4 &= -3a - \frac{1}{2} b(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2}, \\
{}_{1/2}E_1 &= -\frac{1}{2} b_0, \\
{}_{1/2}E_2 &= \frac{1}{2} b_0,
\end{aligned}
\tag{4.76}
$$

iar pentru funcţiile de undă avem

$$
\psi^{(1)}_{3/2} = \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle,
$$

$$
\psi^{(2)}_{3/2} = \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle,
$$

$$\psi_{3/2}^{(3)} = \sin B \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \cos B \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

(4.77)

$$\psi_{3/2}^{(4)} = \cos B \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sin B \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

$$\psi_{1/2}^{(1)} = \sin \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \cos \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle.$$

$$\psi_{1/2}^{(2)} = \cos \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sin \frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle.$$

unde

$$\text{tg}^2 B = \frac{(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2} - \cos\theta}{(4 - 3\cos^2\theta)^{1/2} + \cos\theta}, \tag{4.78}$$

În figura 4.7 este redată despicarea nivelelor energetice în acest caz.

În cazuri mai complicate decît cele considerate în această secțiune, rezolvarea ecuației seculare se face de obicei recurgînd la metode numerice.

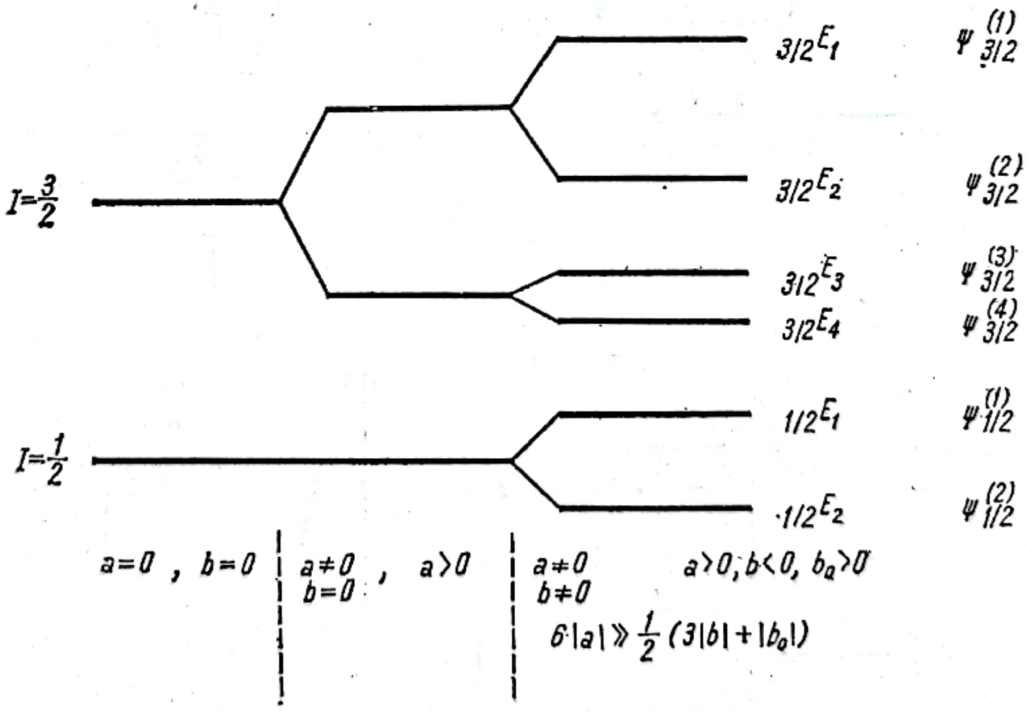


Fig. 4.7. — Despicarea nivelelor energetice în cazul cIII.

4.4. PARAMETRI DE STRUCTURĂ HIPERFINĂ OBŢINUŢI DIN SPECTRE MÖSSBAUER

Prezenţa unor interacţiuni hiperfine neneglijabile, avînd ca rezultat perturbarea nivelelor nucleare între care are loc tranziţia γ fără recul, conduce la modificări ale spectrului de rezonanţă dependente de natura interacţiunilor ce le-au provocat. În figura 4.8 sînt prezentate modificările

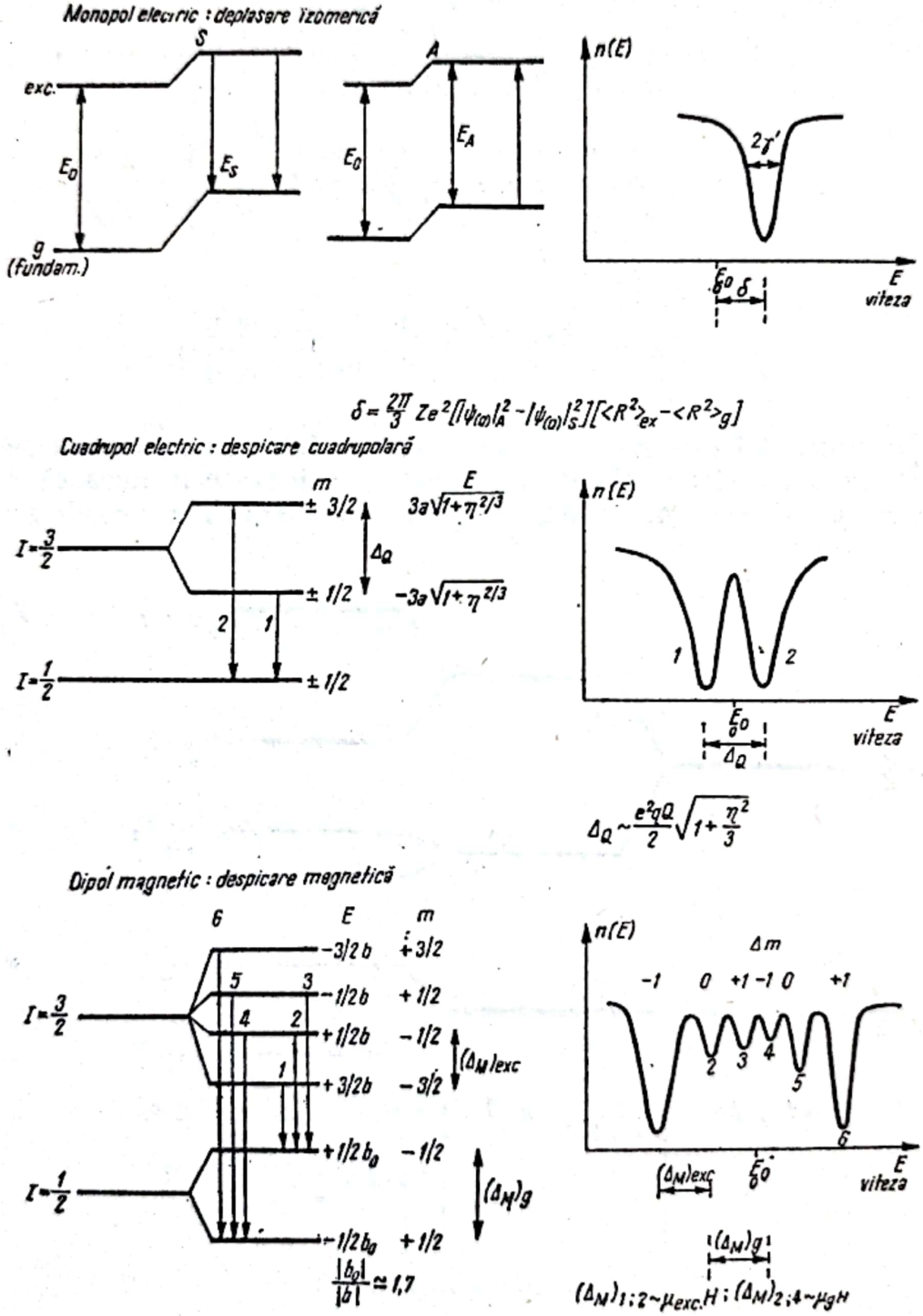


Fig. 4.8. — Aspectul spectrelor Mössbauer ale ^{57}Fe într-o probă policristalină în prezenţa diferitelor interacţiuni.

spectrale corespunzătoare fiecărui tip de interacțiune descris în secțiunile precedente. Pentru simplitate, exemplificarea este făcută pentru cazul nucleelor de ^{57}Fe într-o probă policristalină.

Punerea în evidență a efectelor interacțiunilor hiperfine este posibilă prin faptul că tranzițiilor nucleare fără recul le corespund linii spectrale cu o lărgime mai mică decît mărimea acestor efecte. În aceasta constă specificul și avantajul spectroscopiei Mössbauer.

În cele ce urmează se vor examina mai amănunțit parametrii nucleari și atomici care pot fi obținuți din spectrele Mössbauer afectate de cele trei tipuri de interacțiuni.

4.4.1. DEPLASAREA IZOMERICĂ

Deplasarea izomerică este măsurată întotdeauna ca o cantitate relativă față de o substanță standard. După cum rezultă din (4.27), expresia ei constă din doi factori : unul care conține un parametru atomic — densitatea sarcinii electronice la nucleu—și celălalt care conține numai parametrii nucleari — sarcina nucleară și diferența razelor pătratice medii corespunzătoare stării excitate (izomere) și stării fundamentale a nucleului. Simpla măsurare a lui δ nu e suficientă pentru determinarea celor doi parametri, de natură atomică $e\,|\psi(0)|^2$, respectiv nucleară $[\langle R^2\rangle_{exc} - \langle R^2\rangle_f]$. Este necesară cunoașterea sau determinarea independentă a unuia dintre ei.

Pentru determinarea lui $|\psi(0)|^2$ se consideră de obicei numai aportul electronilor s de valență la deplasarea izomerică, deoarece electronii s interiori sînt mai puțin afectați de legătura chimică. Întrucît electronii exteriori sînt puternic ecranați față de nucleu, $|\psi(0)|^2$ se poate obține numai prin metode aproximative. O astfel de metodă o constituie utilizarea formulei Fermi-Segrè [3]:

$$\psi_{ns}^2(0) = \frac{ZZ_0^2}{\pi a_0^3 n_0^3}\left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right). \tag{4.79}$$

Aici Z este sarcina nucleară, Z_0 sarcina efectivă a ionului în cîmpul căruia se mișcă electronul, n_0 numărul cuantic efectiv al stării staționare n, $\sigma = n - n_0$ defectul cuantic al stării n, iar a_0 raza Bohr a atomului de hidrogen. Această formulă a fost obținută pentru cazul metalelor alcaline, dar, după cum a arătat Foldy [4], ea este aplicabilă și în alte cazuri. Densitatea electronică (4.79) este convenabil să se exprime altfel prin mărimea determinabilă experimental a constantei atomice a interacțiunii hiperfine a_{ns}, folosind relația [5]:

$$\psi_{ns}^2(0) = 2{,}54 \times 10^{26}\left[\frac{a_{ns}}{K(Z)\,g_N}\right]\mathrm{cm}^{-3}, \tag{4.80}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde g_N este factorul g exprimat în magnetoni nucleari μ_N, a_{ns} este exprimat în cm^{-1}, iar $K(Z)$ o corecţie care creşte de la 1 la 2 odată cu creşterea numărului Z, ce ţine cont de factorul relativist şi de factorii de extindere spaţială a magnetismului electronic şi nuclear. Calculul lui $\psi^2_{ns}(0)$ cu ajutorul formulei (4.79) dă valori corecte pentru cazul atomilor liberi. La compuşi însă trebuie să se ţină cont de efectele de ecranare, fiind necesare anumite modificări. Pentru metale şi pentru compuşi chimici trebuie să se folosească metode aproximative pentru evaluarea densităţii electronice.

Cu expresia $e|\psi(0)|^2$ evaluată teoretic, măsurarea din spectrul Mössbauer a mărimii δ furnizează o valoare pentru diferenţa $[<R^2>_{exc} - -<R^2>_f]$. Deoarece raza nucleară nu este afectată de vecinătatea electronică (presupunere făcută la deducerea expresiei lui δ), valoarea $[<R^2>_{exc} - -<R_f^2>]$ dedusă pentru un anumit nucleu poate fi folosită pentru determinarea (din măsurarea lui δ) a densităţii de sarcină electronică la acest nucleu aflat în diferiţi compuşi.

Informaţiile despre raza nucleară s-au dovedit a fi de o importanţă deosebită în corelarea lor cu datele sugerate de diferitele modele nucleare. În cazul ^{57}Fe, de exemplu, măsurătorile de deplasare izomerică au dus la concluzia că starea nucleară excitată ar avea o extindere spaţială mai mică decît starea fundamentală ($<R^2>_{exc} < <R^2>_f$), ceea ce corespunde cu prezicerile modelului nuclear în pături conform cărora starea fundamentală a ^{57}Fe ar avea spinul $I = \frac{3}{2}$ (deşi experimental s-a găsit cu certitudine că spinul stării fundamentale este $I = \frac{1}{2}$). Natura stării fundamentale a ^{57}Fe nu a fost încă stabilită.

Nu vom insista aici asupra informaţiilor de natură nucleară care se pot obţine prin utilizarea efectului Mössbauer, întrucît această problemă este analizată în detaliu în capitolul VI.

Din datele privitoare la densitatea sarcinii electronice la nucleu (la care contribuţia predominantă şi-o aduc electronii s, avînd o probabilitate de existenţă în interiorul nucleului diferită de zero), s-a putut deduce importanţa relativă a funcţiilor de undă s, p şi d în realizarea unei legături covalente, precum şi gradul de extindere la care electronii sînt delocalizaţi înspre ligand. Rezultate de acest gen pentru ^{57}Fe sînt prezentate în figura 4.9 [6]. Această diagramă reprezintă un fel de grafic de etalonare a deplasărilor δ. Pentru stabilirea scalei din dreapta au fost suficiente doar două valori măsurate ale deplasării izomerice (pentru compuşi bi- şi trivalenţi), deoarece relaţia dintre δ şi densitatea de sarcină este liniară. Din grafic se observă că o creştere a deplasării izomerice spre valori pozitive înseamnă o scădere a densităţii de sarcină la nucleu, iar o variaţie spre valori negative a lui δ însemnează o creştere în densitatea de sarcină (din această constatare şi din examinarea expresiei lui δ se vede că, în cazul ^{57}Fe, raza nucleară corespunzătoare stării excitate trebuie într-adevăr să fie mai mică decît raza stării fundamentale, ceea ce s-a amintit mai sus).

Scanned with OKEN Scanner

Densitatea de sarcină la nucleu descreşte pe măsură ce configuraţia electronilor $3d$ devine mai numeroasă. Faptul se explică prin efectul de ecranare pe care electronii $3d$ îl au asupra electronilor $4s$, care în mişcarea lor orbitală se găsesc un timp la distanţe mai mari de nucleu decît electronii $3d$. Slăbind cuplajul coulombian atractiv între nucleu şi sarcina

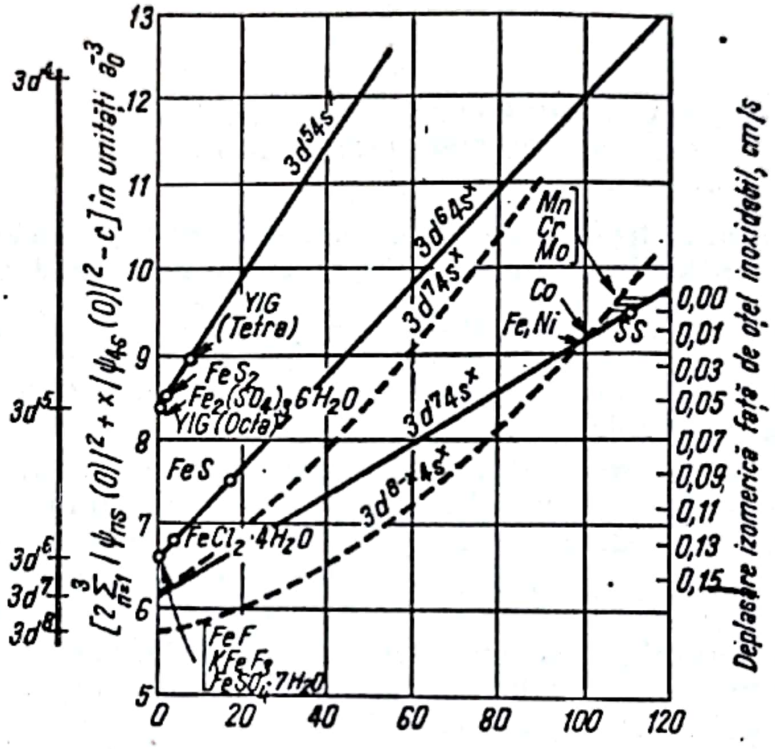


Fig. 4.9. — Deplasarea izomerică δ în funcţie de concentraţia electronilor $4s$.

electronilor $4s$, funcţia de undă $4s$ devine mai extinsă şi densitatea de sarcină corespunzătoare la nucleu mai mică. O prezenţă mai numeroasă de electroni $4s$ însă are un efect opus şi duce la creşterea densităţii de sarcină la nucleu, care va fi cu atît mai rapidă, cu cît ecranarea $3d$ este mai slabă (pantele dreptelor din figură cresc trecînd de la configuraţiile $3d^8$ spre $3d^5$). În abscisa diagramei de mai sus e dat (în %) gradul de covalenţă al legăturii ionului de fier cu vecinătatea sa. Variaţia deplasării izomerice spre valori negative (densitatea de sarcină la nucleu mai mare) corespunde unei măriri a gradului de covalenţă; dimpotrivă, variaţia deplasării izomerice spre valori pozitive (densitatea de sarcină mai mică) corespunde unei măriri a gradului de ionicitate a legăturii ionului respectiv.

Măsurătorile de deplasare izomerică s-au dovedit a fi folositoare şi pentru determinarea structurii de bandă în solide. Cînd, măsurîndu-se deplasarea izomerică pentru ^{57}Fe în stare metalică, s-a încercat să se plaseze atomul de fier în diagrama *s-d* (ceea ce este posibil deoarece funcţiile de undă care determină densitatea de sarcină la nucleu — funcţii mai apro-

piate de nucleu — sînt aproximativ aceleaşi pentru atomul din metal şi ionul liber), s-a găsit că intersecţia curbei interpolate pentru o configuraţie totală de opt electroni $3d^{8-x}\ 4s^{x}$ (cazul atomului de fier) cu valoarea deplasării izomerice măsurate se situează foarte aproape de punctul $3d^{7}.\ 4s^{1}$. Altfel spus, banda d a fierului metalic ar conţine şapte electroni, rezultat care confirmă calculele de structuri de bandă pentru acest caz.

4.4.2. DESPICAREA HIPERFINĂ CUADRUPOLARĂ. ORIGINEA GRADIENTULUI DE CÎMP ELECTRIC LA NUCLEU

Ca şi în cazul deplasării izomerice, despicarea hiperfină cuadrupolară, după cum rezultă din expresia (4.68), este proporţională cu produsul a doi factori: unul de natură atomică $eq\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$, celălalt de natură nucleară $eQ/2$. Obţinerea unui factor este posibilă prin determinarea independentă a celuilalt.

Determinarea gradientului de cîmp electric (GCE), de exemplu, necesită cunoaşterea originii sale. Vom analiza mai întîi în cele ce urmează problema originii gradientului cîmpului electric la compuşii de fier.

Pentru a interpreta originea gradientului cîmpului electric observat la compuşii de fier, este util mai întîi să reamintim pe scurt configuraţia electronică a fierului şi problema despicării nivelelor energetice ale ionului de fier aflat în cîmp cristalin în funcţie de starea de ionizare a fierului, de natura şi de tăria cîmpului cristalin.

Cei mai numeroşi compuşi de fier sînt compuşii ferici Fe^{3+} sau feroşi Fe^{2+}, cu configuraţiile (Ar) $3d^5$, respectiv (Ar) $3d^6$. Cazuri mai rare sînt compuşii cu Fe^{6+}, cu configuraţia (Ar) $3d^2$ (de exemplu K_2FeO_4), sau Fe^{4+}, cu configuraţia (Ar) $3d^4$ (de exemplu $SrFeO_3$ sau $BaFeO_3$).

Despicarea celor cinci orbitali $3d$ ai unui ion de fier depinde de simetria cîmpului cristalin. Un cîmp cubic sau unul format de un octaedru regulat de şase vecini cei mai apropiaţi despică cei cinci orbitali în două grupuri:

$$d\gamma \begin{cases} |x^2-y^2\rangle, \\ |3z^2-r^2\rangle; \end{cases} \qquad d\varepsilon \begin{cases} |xz\rangle, \\ |yz\rangle, \\ |xy\rangle. \end{cases}$$

Dacă ionii înconjurători sau liganzii octaedrului posedă o sarcină negativă, stările $d\varepsilon$ vor fi mai joase ca energie. Un cîmp axial va despica, la rîndul său, stările $d\varepsilon$ şi $d\gamma$, după cum se vede în figura 4.10, $|xz\rangle$ şi $|yz\rangle$ rămînînd degenerate.

Electronii $3d$ ai ionului feros sau feric pot fi distribuiți în cel puțin două configurații electronice diferite, și anume compuși cu configurație cu spin mare și compuși cu configurație cu spin mic.

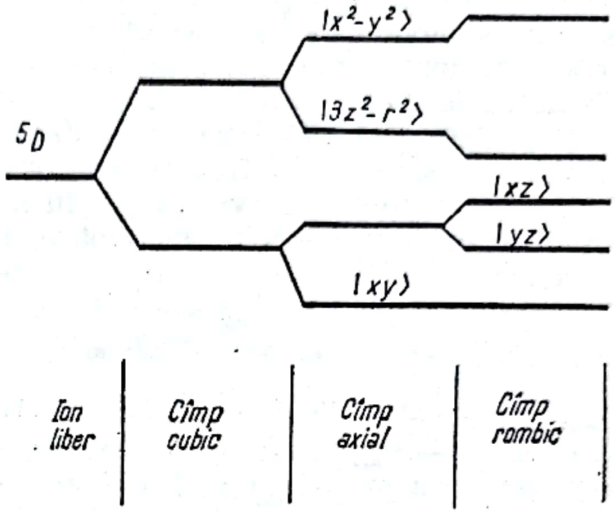


Fig. 4.10. — Despicarea orbitalilor $3d$ ai ionului de fier în funcție de simetria cîmpului cristalin.

În cazul în care despicarea Δ dintre stările $d\varepsilon$ și $d\gamma$ este relativ mică, ca, de exemplu, în cazul sărurilor ionice, electronii vor favoriza o configurație care are numărul maxim de spini neîmperecheați, în conformitate cu regulile lui Hund (acestea spun că termenul fundamental al unei configurații este acela care corespunde celui mai mare spin total admis S și cu cel mai mare spin orbital total L care satisface prima cerință, S și L se cuplează antiparalel pentru straturile mai puțin pline de jumătate și paralel pentru straturile mai pline de jumătate).

Cînd valoarea lui Δ este suficient de mare pentru a depăși energia de împerechere electronică, ca, de exemplu, în cazul fero- și fericianidelor, va fi favorizată o configurație de spin mic. Iată o diagramă schematică a acestor cazuri.

Configurația cu spin mare

a) ion feros $d\varepsilon$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ $d\gamma$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ $\mu_{spin} = 4{,}90$,

b) ion feric $d\varepsilon$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ $d\gamma$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ $\mu_{spin} = 5{,}92$.

Configurația cu spin mic

c) ion feros $d\varepsilon$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$ $d\gamma$ $\boxed{}\boxed{}$ $\mu_{spin} = 0$,

d) ion feric $d\varepsilon$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}$ $d\gamma$ $\boxed{}\boxed{}$ $\mu_{spin} = 1{,}73$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a distinge între aceste două posibilităţi, se poate adesea folosi măsurarea momentului magnetic atomic efectiv. În general, contribuţia orbitală la momentul magnetic al ionilor metalelor de tranziţie este îngheţată, astfel încît momentul magnetic al acestor ioni poate fi exprimat aproximativ prin $\mu_{spin} = [n(n+2)]^{1/2}$, unde n este numărul de electroni nepereche şi μ_{spin} este exprimat în magnetoni Bohr.

Să considerăm mai întîi problema originii gradientului cîmpului electric în cazul ionului de Fe^{3+}. Configuraţia ferică cu spin mare Fe^{3+} este un ion în starea ^6S. Cei cinci electroni $3d$ sînt distribuiţi într-un strat semiumplut cu simetrie sferică şi nu contribuie la gradientul cîmpului. Despicarea cuadrupolară se va datora în acest caz nu electronilor proprii ai ionului, ci celorlalte sarcini exterioare. Gradientul cîmpului electric se poate exprima astfel :

$$q_{Fe^{3+}} = q_{reţea}(1 - \gamma_\infty),$$

unde $q_{reţea}$ este gradientul cîmpului electric produs de sarcinile reţelei cristaline şi $(1 - \gamma_\infty)$ aşa-numitul factor Sternheimer, care ia în considerare polarizarea proprie păturii electronice de către gradientul cîmpului electric exterior.

Dacă se presupune că în fiecare nod al reţelei există o sarcină punctuală e_i de coordonate carteziene (x_i, y_i, z_i), respectiv polare $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, se pot deduce uşor componentele gradientului cîmpului electric pentru un potenţial coulombian :

$$V = \sum_i \frac{e_i}{r_i} = \sum_i \frac{e_i}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}},$$

$$V_z = \sum_i - e_i \frac{z_i}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}},$$

de unde

$$V_{zz} = \sum_i e_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = \sum_i e_i \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3}, \tag{4.81}$$

$$\eta = \frac{3}{V_{zz}} \sum_i e_i \frac{x_i^2 - y_i^2}{r_i^5} = \frac{3}{V_{zz}} \sum_i \frac{\sin^2\theta_i \cos 2\varphi_i}{r_i^3}. \tag{4.82}$$

În cazul unei simetrii axiale, η este nul şi deci V_{zz} va specifica complet $q_{reţea}$. În cazul general, V_{zz} trebuie însă înmulţit cu factorul $[1 + (\eta/3)^2]^{1/2}$ (1/e).

Sumele (4.81) şi (4.82) converg destul de lent, astfel încît pentru efectuarea lor se utilizează calculatoare. Ele pot fi efectuate numeric cînd sînt cunoscute cu precizie poziţiile ionilor în cristal din determinări de raze X. Apar însă dificultăţi în următoarele situaţii :

Scanned with OKEN Scanner

— aproximația de sarcină punctuală nu mai este valabilă;
— cristalul nu mai poate fi considerat ca pur ionic și, ca atare, nu se mai poate preciza valoarea sarcinii care trebuie asociată unui nod al rețelei;
— sumele din rețea sînt foarte sensibile la modificări în pozițiile ionilor, modificări care intră în erorile experimentale ale determinărilor structurale.

Tensorul GCE la nucleu, datorită contribuției rețelei, este nul pentru o simetrie cristalină cubică. Pentru structuri cristaline mai complicate, cînd alegerea axelor principale nu este evidentă, este necesar să se deducă expresii pentru toate componentele tensorului gradient cîmp electric în raport cu anumite axe convenabile ale sistemului și apoi să se diagonalizeze matricele rezultate pentru a obține valori proprii.

Menționăm că, chiar în cazul în care $q_{\text{rețea}}$ poate fi calculat cu o precizie mulțumitoare, pentru găsirea lui $q_{Fe^{3+}}$ mai rămîne să se cunoască factorul $(1 - \gamma_\infty)$. Acest factor se poate calcula dacă se cunosc funcțiile de undă electronice ale ionului. Pentru cazul Fe^{3+} s-a găsit valoarea $(1 - \gamma_\infty)\ Fe^{3+} = 10{,}4$ [7]. Pentru constanta de cuplaj cuadrupolară $Q_{^{57}Fe}$ în Fe_2O_3 s-au găsit pe această cale valori care variază între $+ 0{,}28$ și $+ 0{,}41$ barni [8]—[10].

În cazul sărurilor de fier trivalent s-a găsit că despicarea cuadrupolară variază foarte slab cu temperatura, întrucît această variație este influențată doar de dilatarea termică a cristalului.

Vom considera acum problema originii gradientului cîmpului electric în cazul Fe^{2+}. Configurația feroasă cu spin mare Fe^{2+} are un nucleu cu simetrie sferică de Fe^{3+} cu un electron adițional. Într-un cîmp cristalin slab, tot pe baza regulelor lui Hund, Fe^{2+} are configurația $^5D_4$, adică există un electron d în afara unui strat semiplin cu simetrie sferică. De aceea gradientul cîmpului apare în acest caz în primul rînd de la al șaselea electron $3d$, iar apoi de la ceilalți ioni ai rețelei. Gradientul cîmpului electric în compușii de ioni feroși se poate exprima ca

$$q_{Fe^{2+}} = (1 - R)_{Fe^{2+}}\, q + (1 - \gamma_\infty)\, q_{\text{rețea}}, \tag{4.83}$$

unde q este contribuția datorită electronului nesferic.

Termenul $(1 - R)_{Fe^{2+}}$ este factorul Sternheimer, care corectează polarizarea stratului ionului feros produsă de către gradientul cîmpului electric al electronului d suplimentar. Factorul $(1 - R)_{Fe^{2+}}$ este de aproximativ 0,68 [11]. De obicei se poate neglija contribuția celui de-al doilea termen în (4.83), rolul rețelei fiind în primul rînd acela de a înlătura degenerarea orbitalilor d.

Prin analogie cu ecuația (4.81), forma adecvată pentru gradientul cîmpului electric produs de un electron într-un orbital atomic este

$$q = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle r^{-3} \rangle . \tag{4.84}$$

În tabela 4.2 este dată contribuţia la GCE a orbitalilor $3d$ şi $4p$.

Tabela 4.2

Contribuţia la GCE a orbitalilor $3d$ şi $4p$

Funcţia de undă	Număr cuantic magnetic	q
$3d$ $\|xy>$	-2	$+\frac{4}{7}<r^{-3}>$
$\|yz>$	-1	$+\frac{4}{7}<r^{-3}>$
$\|3z^2-r^2>$	0	$-\frac{4}{7}<r^{-3}>$
$\|xz>$	$+1$	$+\frac{4}{7}<r^{-3}>$
$\|x^2-y^2>$	$+2$	$+\frac{4}{7}<r^{-3}>$
$4p$ $\|y>$	-1	$-\frac{4}{5}<r^{-3}>$
$\|z>$	0	$-\frac{4}{5}<r^{-3}>$
$\|x>$	$+1$	$-\frac{4}{5}<r^{-3}>$

Mărimea $<r^{-3}>$ pentru cazul ionului liber s-a găsit a fi egală cu 4,8 u.a. [12]. Desigur, ea va fi puţin diferită în cristal.

În legătură cu semnul gradientului cîmpului electric, în literatură au apărut anumite confuzii. De fapt este întrucîtva greşit să se vorbească despre semnul gradientului cîmpului electric, întrucît acesta este un tensor. Precizăm, de aceea că este vorba de semnul celei mai mari componente, adică V_{zz}, a tensorului diagonalizat. După cum am văzut anterior, (formulele (4.60) şi (4.68)), în expresia despicării cuadrupolare intervine mărimea e^2qQ. Este mai convenabil, pentru a evita o confuzie posibilă, să se considere semnul constantei de cuplaj cuadrupolar e^2qQ. Pentru anumiţi compuşi, semnul său poate avea implicaţii structurale interesante. Astfel, în compuşii de Fe^{2+}, semnul lui e^2qQ face posibil să se distingă între diferitele funcţii de undă orbitale ale stării fundamentale. S-au folosit o serie de tehnici pentru determinarea semnului lui e^2qQ [13] —[16].

În cazul compuşilor staniului apar următoarele particularităţi: păturile complete şi subpăturile posedă simetrie sferică şi nu contribuie

la interacțiunea cuadrupolară; de asemenea este nulă și contribuția electronilor s exteriori păturilor complete. Cînd toate cele trei orbite p sînt egal populate, superpoziția lor formează din nou o distribuție de sarcină de simetrie sferică. Rezultă deci că numai distribuția asimetrică a electronilor p de valență produce un gradient de cîmp electric la nucleu. Astfel, despicarea cuadrupolară în compușii covalenți este asociată cu densitatea electronilor neîmperecheați.

Există și un alt mecanism al interacțiunii cuadrupolare, în care, deși există o simetrie cubică și deci gradientul de cîmp este nul, este posibil să apară o despicare cuadrupolară. Astfel s-a observat despicare cuadrupolară pentru ^{161}Dy în granatul de disprosiu-fier și pentru ^{169}Tm în $Tm\,Fe_2$, în care ionii pămînturilor rare se află într-un mediu cu simetrie cubică. Acest fapt se explică prin aceea că acești compuși sînt ferimagnetici și au simetrie cubică numai dacă nu se ține cont de proprietățile lor magnetice. Dacă se ia însă în considerare spinul, apare o micșorare a simetriei datorită interacțiunii magnetice, ceea ce provoacă despicarea stărilor degenerate ale electronilor $4f$ și conduce la o distribuție necubică a sarcinilor electronice. Acestea creează, la rîndul lor, un gradient de cîmp electric. În acest caz, dependența de temperatură a interacțiunii cuadrupolare este analogă dependenței de temperatură a magnetizării, care este o medie ponderată a stării J_z, adică o funcție Brillouin:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\sum_{-J}^{+J} J_z \exp\left[-\frac{g\beta_n H J_z}{kT}\right]}{J \sum_{-J}^{+J} \exp\left[-\frac{g\beta_n H J_z}{kT}\right]}; \quad -J \leqslant J_z \leqslant J, \tag{4.85}$$

unde M este magnetizarea, M_s magnetizarea de saturație pentru $T = 0$, g factorul lui Landé, β_n magnetonul Bohr, J momentul total al atomului, iar J_z componenta sa pe axa z.

Pentru gradientul de cîmp, formula va fi asemănătoare:

$$\frac{V_{zz}}{V_{zz}(T=0)} = \frac{\sum_{-J}^{+J} [3J_z^2 - J(J+1)] \exp\left[-\frac{g\beta H J_z}{kT}\right]}{J(2J-1) \sum_{-J}^{+J} \exp\left[-\frac{g\beta H J_z}{kT}\right]}. \tag{4.86}$$

În cazul pămînturilor rare, gradientul cîmpului electric total la nucleu se datorește următoarelor efecte:

a) electronii $4f$ distorsionați de cîmpul electric cristalin produc un gradient $eq^{(4f)}$;

b) sarcinile ionice produc $eq^{(ion)}$, care de obicei este neglijabil față de $eq^{(4f)}$;

c) cîmpul electric cristalin, interacţionînd cu păturile complete sau incomplete, provoacă distorsionarea lor, în urma căreia apare o contribuţie $\gamma_\infty eq^{(\text{ion})}$. Factorul de proporţionalitate reprezintă factorul de ecranare ($\gamma_\infty > 0$) sau de antiecranare ($\gamma_\infty < 0$) şi multiplică fiecare componentă a tensorului gradientului de cîmp;

d) pătura electronică distorsionată $4f$ interacţionează cu electronii cîmpului, inducînd o polarizare suplimentară în păturile electronice complete. Partea cuadrupolară a acestei polarizări contribuie la gradientul de cîmp la nucleu prin termenul $Req^{(4f)}$, unde R reprezintă un factor de ecranare ($R > 0$) sau antiecranare ($R < 0$).

Adunînd fiecare contribuţie, obţinem pentru fiecare componentă eq_{ij} a tensorului gradient al cîmpului electric

$$eq_{ij} = (1 - \gamma_\infty)\, eq_{ij}^{(\text{ion})} + (1 - R)\, eq_{ij}^{(4f)} \qquad (i, j = 1, 2, 3). \tag{4.87}$$

Hamiltonianul de interacţiune $\mathcal{H}_Q$ care descrie interacţiunea cuadrupolară în acest caz se poate deci scrie sub forma

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left\{ (1 - R)\, q_{zz}^{(4f)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \left(\frac{1}{2} \eta^{(4f)} \right)^{1/2} (I_+^2 + I_-^2) \right] + \right. \tag{4.88}$$

$$\left. + (1 - \gamma_\infty)\, q_{zz}^{(\text{ion})} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \left(\frac{1}{2} \eta^{(\text{ion})} \right)^{1/2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \right\}.$$

Efectul de ecranare electronică (efectul Sternheimer) joacă un mare rol în interacţiunea cuadrupolară a izotopilor pămînturilor rare. Calculele teoretice ale valorilor factorului Sternheimer sînt greu de efectuat, din cauză că se obţin cu dificultate funcţii de undă suficient de exacte în cazul nucleelor grele.

Majoritatea studiilor de efect Mössbauer relative la interacţiunile cuadrupolare în sărurile pămînturilor rare au fost executate în condiţiile în care timpul de relaxare spin-reţea a fost suficient de scurt pentru a media acţiunea gradientului cîmpului electric asupra nivelelor cîmpului cristalin. În aceste condiţii , pentru componentele $q^{(4f)}$ ale gradientului de cîmp se obţin

$$\langle q_{ij}^{(4f)} \rangle_T = \frac{\sum_\alpha \langle \psi^\alpha | q_{ij}^{(4f)} | \psi^\alpha \rangle}{\sum_\alpha e^{-\frac{E(\alpha)}{kT}}} e^{-\frac{E(\alpha)}{kT}}. \tag{4.89}$$

Se aşteaptă o variaţie puternică a gradientului de cîmp $\langle q_{ij}^{(4f)} \rangle$ la temperaturi mai joase decît cea a camerei. La temperaturi înalte, unde

nivelele cristaline ating o populație egală, pătura $4f$ are o simetrie sferică cînd $<q_{ij}^{(4f)}>_{T\to\infty}=0$. Temperaturile necesare sînt de ordinul temperaturii camerei. Cu toate acestea, gradientul de cîmp total nu se anulează, întrucît mai există termenul $(1-\gamma_\infty)q^{(\text{lon})}$. Prin urmare, se poate pune în evidență separat contribuția acestui termen, efectuînd măsurători la temperaturi suficient de înalte.

4.4.3. DESPICAREA HIPERFINĂ MAGNETICĂ. ORIGINEA CÎMPULUI MAGNETIC LA NUCLEU

Diferența dintre două energii de tranziție Δ_M, obținută direct din structura hiperfină magnetică a unui spectru Mössbauer (fig. 4.9), este proporțională cu produsul a doi factori: unul de natură atomică, H (cîmpul magnetic la nucleu), celălalt de natură nucleară μ (momentul magnetic dipolar nuclear), care, ca și în cazul celorlalte interacțiuni hiperfine, nu pot fi separați experimental. Prin experiențe de rezonanță magnetică sau experiențe Rabi în fascicul atomic, se pot însă determina valorile momentului magnetic nuclear al stării fundamentale μ_f. Valorile celorlalți parametri, H și $\mu_{\text{exc.}}$, pot fi deduse atunci direct din măsurarea despicărilor.

$$(\Delta_M)_f = \mu_f H\,; \qquad (\Delta_M)_{\text{exc.}} = \mu_{\text{exc.}} H \tag{4.90}$$

Măsurarea cîmpului magnetic la nuclee și studierea mecanismului formării lui sînt importante pentru înțelegerea apariției stărilor feromagnetice, antiferomagnetice și ferimagnetice. Hanna și colab. [17]—[18] au stabilit semnul cîmpului magnetic la nucleul de ^{57}Fe în fierul metalic. S-a arătat că prin aplicarea unui cîmp magnetic exterior în jur de 17kOe la sursa de ^{57}Co în fier se produce o micșorare a despicării hiperfine, ceea ce înseamnă că H hiperfin în fier are o direcție opusă direcției cîmpului domenal. Acest rezultat, care contrazice prevederile teoretice ale lui Marshall [19], și-a găsit explicația teoretică în lucrarea lui Watson și Freeman [20]. În ultimii ani, cîmpurile H au fost măsurate pentru un număr mare de nuclee în diferite sisteme, dar în multe cazuri datele obținute nu pot fi explicate pe baza reprezentărilor existente asupra originii acestor cîmpuri.

Cîmpul magnetic hiperfin total $\boldsymbol{H}$ provine din două surse principale și anume o contribuție de cîmp „electronic" $\boldsymbol{H}_{\text{el}}$ și alta de cîmp local $\boldsymbol{H}_{\text{loc}}$:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{\text{el}} + \boldsymbol{H}_{\text{loc}}. \tag{4.91}$$

Cîmpul $\boldsymbol{H}_{\text{el}}$ creat la nucleu de un electron caracterizat printr-un moment $\boldsymbol{l}$ și spin $\boldsymbol{s}$ se obține pe baza relației (4.53) a interacțiunii electronului

cu nucleul, care, după cum a arătat Fermi [21], are forma

$$(4.92)\quad \mathcal{H}_M = -g_e g_I \mu_B \mu_N \boldsymbol{I}\left\{\frac{8\pi}{3}\delta(\boldsymbol{r})\boldsymbol{s} + \left[\frac{\boldsymbol{l}}{r^3} + \frac{3(\boldsymbol{r}\boldsymbol{s})\boldsymbol{r} - r^2\boldsymbol{s}}{r^5}\right]\right\}$$

iar mărimea cîmpului magnetic se determină din egalitatea

$$(4.93)\quad -g_I \mu_N I H = <\psi|\mathcal{H}_M|\psi>.$$

Aici $g_e \approx -2$ este factorul giromagnetic pentru electron, μ_B — magnetonul Bohr, $s = \frac{1}{2}$.

Primul termen care conţine funcţia Dirac $\delta(\boldsymbol{r})$, numit termen de contact Fermi, reprezintă contribuţia densităţii de spin la nucleu. Aceasta provine numai de la electronii s, care au o probabilitate diferită de zero de a se afla în interiorul nucleului. Dacă cîmpul magnetic este creat nu de un electron, ci de mai mulţi, atunci expresia (4.92) trebuie însumată după toţi electronii. Mărimea termenului de contact Fermi este de ordinul a 100 KOe şi în cele mai multe substanţe reprezintă cea mai importantă contribuţie. Densitatea de spin la nucleu provine din trei surse:

a) electronii s ai păturilor incomplete;
b) electronii s ai păturilor complete;
c) electronii de conducţie care au caracter s.

Cîmpul de contact Fermi H_{CF} creat de un electron neîmperecheat se poate scrie sub forma

$$(4.94)\quad H_{CF} = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B <\boldsymbol{s}>|\psi(0)|^2 = -\frac{8\pi}{3}\mu_B|\psi_\uparrow(0)|^2.$$

Electronii s împerecheaţi ai păturilor complete cu direcţie contrară a spinilor se compensează reciproc şi ar trebui să dea o contribuţie nulă la H_{CF}. După cum a arătat însă Watson şi Freeman [20], experienţele de efect Mössbauer în care s-a observat un cîmp negativ mare la nucleul de ^{57}Fe se pot explica luînd în considerare un mecanism de polarizare a electronilor s interiori osaturii ionice, provocată de spinul rezultant al electronilor $3d$. Contribuţia electronilor s împerecheaţi s-ar datora polarizării acestora de către electronii $3d$ cu spin neîmperecheat, în sensul atracţiei electronilor d şi s cu spin paralel şi al respingerii acelora cu spini antiparaleli. Datorită acestui mecanism, considerat mai întîi de Sternheimer [22] pentru explicarea prezenţei cîmpurilor mari la nucleele ionilor care nu posedă electroni neîmperecheaţi (de exemplu la Mn^{2+}), se crează o densitate rezultantă a spinilor neîmperecheaţi a electronilor s interiori ai păturilor complete.

Pentru descrierea mecanismului acestei polarizări se face următoarea convenţie de semn: se atribuie cîmpului magnetic hiperfin un semn pozitiv cînd este paralel cu magnetizarea probei; pentru ca valorilor pozitive de cîmp să le corespundă spini pozitivi, se atribuie spinilor

semn pozitiv cînd sînt dispuși antiparalel cu magnetizarea (din cauza sarcinii negative a electronului). Polarizarea electronilor s are, în fond, o dublă natură: de schimb și electrostatică. O interacțiune de schimb apropie electronii cu spini antiparaleli și tinde să-i îndepărteze pe cei cu spini paraleli (conform principiului lui Pauli). Ca urmare a acestui fapt, repulsia coulombiană între sarcinile celor dintîi va fi mai pronunțată și va avea loc o atracție efectivă între electronii d și s cu spini paraleli. În figura 4.11 este indicat schematic acest mecanism.

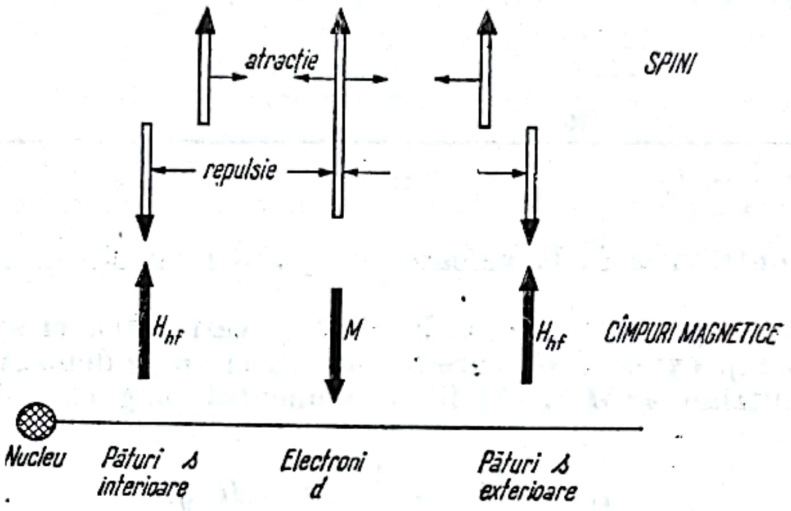


Fig. 4.11. — Mecanismul polarizării electronilor s de către electronii $3d$ cu spin neîmperecheat.

În felul acesta, părțile radiale ale funcțiilor de undă ale celor două categorii de electroni (cu spini ↑ și, respectiv, spini ↓) vor fi diferite, iar densitățile lor de spin la nucleu nu se vor mai compensa.

Calculele efectuate prin metoda Hartree—Fock (cu considerarea polarizării de spin) pentru ionii bivalenți Mn^{2+}, Fe^{2+} și Ni^{2+} [20] arată că distribuția de densitate electronică a straturilor 1s ↑ și 2s ↑ situate în interiorul stratului $3d$ se deplasează înspre în afară, iar electronii acestor straturi cu spinii antiparaleli ↓ se deplasează înspre nucleu; ca urmare, se creează un cîmp negativ la nucleu, adică antiparalel cu spinul ionului. Electronii $3s$ dau, din contră, un aport pozitiv la cîmpul H_{CF}, dar cîmpul rezultat rămîne negativ, de ordinul a cîteva sute de kOe.

În tabela 4.3 sînt date cîmpurile hiperfine în kOe produse de diferiți electroni după calculele lui Watson și Freeman [20].

Termenul al doilea din (4.92) reprezintă contribuția momentului magnetic orbital. În elementele de tranziție din grupa fierului în care configurațiile electronice nu duc la anularea sa completă, contribuția lui la cîmpul magnetic este de ordinul a 10 kOe. În pămînturile rare el reprezintă însă contribuția dominantă și este de ordinul a $10^3 - 10^4$ kOe. Termenul al treilea din (4.92) reprezintă interacțiunea dipol-dipol a momentului magnetic nuclear cu momentul magnetic asociat spinului

Tabela 4.3

Cîmpurile hiperfine produse de diferiţi electroni [20]

Electroni	Mn^{2+} $(3d^5)$		Fe^{3+} $(3d^5)$	Fe^{2+} $(3d^6)$
$1s\uparrow$	2502840			
		− 30	− 50	− 30
$1s\downarrow$	−2502870			
$2s\uparrow$	226670			
		−1410	−1790	−1310
$2s\downarrow$	− 228080			
$3s\uparrow$	31210			
		+ 740	+1215	+ 790
$3s\downarrow$	− 30470			
Total		− 700	− 630	− 550

electronic, contribuţia sa la valoarea cîmpului magnetic fiind de ordinul a 10 kOe.

În ceea ce priveşte cîmpul local H_{loc} (vezi 4.91), el apare la aplicarea unui cîmp exterior H_0 care induce un cîmp de demagnetizare H_{DM} şi unul lorentzian $4\pi M/3$, (M fiind momentul magnetic al unităţii de volum):

$$H_{loc} = H_0 + \frac{4\pi}{3} M - H_{DM}. \tag{4.95}$$

Cîmpul lorentzian are coeficientul $4\pi/3$ numai pentru un cristal cubic. Acest cîmp este determinat de atomii complet orientaţi în domeniul feromagneticului, pe cînd H_{DM} depinde de orientarea domeniilor în probă. După cum am remarcat înainte, cîmpul intern H_{loc} este îndreptat în direcţie contrară în raport cu cîmpul efectiv observat în fierul metalic, fiind relativ mic (la saturaţie este de ordinul a 20 kOe).

Determinarea semnului cîmpului magnetic la nucleu printr-o experienţă Mössbauer se face aplicînd probei respective un cîmp magnetic exterior, care se va adăuga sau se va scădea din cîmpul electronic hiperfin după cum acesta este pozitiv sau negativ (magnetizarea probei fiind întotdeauna paralelă cu cîmpul exterior aplicat). În spectrul Mössbauer se va obţine atunci o lărgire sau o îngustare a spectrului structurii hiperfine magnetice, corespunzînd celor două alternative.

4.5. INTENSITATEA TRANZIŢIILOR MÖSSBAUER ÎN CAZUL EXISTENŢEI INTERACŢIUNILOR HIPERFINE

Informaţii suplimentare cu privire la interacţiunea hiperfină se pot obţine prin analiza intensităţii componentelor de structură hiperfină. În prezenţa unei direcţii de cuantificare, dată, de exemplu, de un cîmp

magnetic sau de un gradient de cîmp electric, degenerarea nivelelor energetice se ridică. Dacă degenerarea se ridică în întregime, apar $2I + 1$ subnivele cu o valoare determinată a numărului cuantic m, care reprezintă proiecția lui I pe direcția de cuantificare.

În această secțiune ne propunem să analizăm problema intensității tranzițiilor Mössbauer, deducînd expresii pentru probabilitățile relative ale acestor tranziții, pe care le vom aplica pentru cîteva cazuri mai uzuale. Fraunfelder și colab. [23] au dedus formule generale privind intensitățile tranzițiilor Mössbauer între stări pure $|I_e m_e> \to |I_g m_g>$. Alți autori, ca, de exemplu, Karyagin [24], Fam-Zui-Hien [25] și Kündig [26], au dedus de asemenea formule pentru tranziții între stări cu funcții de undă amestecate în anumite cazuri particulare, iar Karyagin [27] a dedus formule generale pentru intensități în cazul tranzițiilor între stări cu funcții de undă amestecate.

În cele ce urmează, urmînd raționamentul lui Fraunfelder și colab. [23], vom considera cazul mai general al tranzițiilor pe care un nucleu caracterizat de un curent nuclear $\boldsymbol{J}$ le poate efectua între două stări cu funcții de undă amestecate (fig. 4.12) :

$$|I_e\, i> = \sum_{m_e} C^{m_e}_{(I_{ei})} |I_e\, m_e>,$$
$$|I_g\, i> = \sum_{m_g} C^{m_g}_{(I_{gj})} |I_g m_g>, \tag{4.96}$$

cînd radiația implicată în tranziție este un amestec multipolar cu polarizare eliptică, conținînd termenul magnetic, electric și cel de interfe-

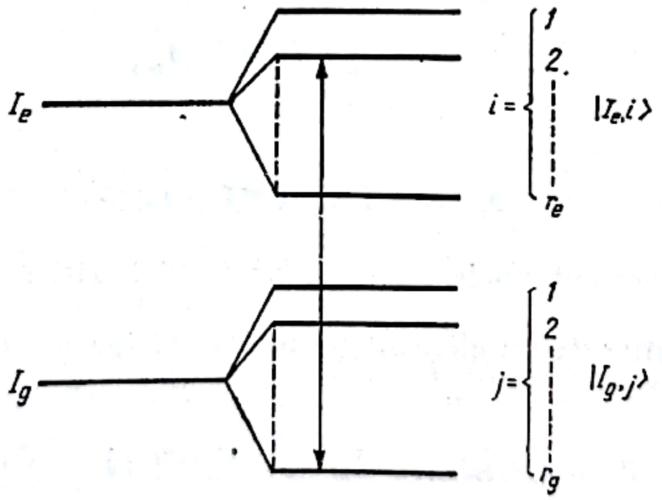


Fig. 4.12. — Stări cu funcții de undă amestecate.

rență. Aici I_e și I_g sînt valorile spinilor pentru starea nucleară excitată, respectiv fundamentală, iar m_e și m_g proiecțiile lor pe axa de cuantificare aleasă pentru stări pure. Indicii i și j iau valorile $i = 1, 2, \ldots, r_e$, respectiv

$j = 1, 2, \ldots, r_g$, unde $r_e = 2\,I_e + 1$ şi $r_g = 2\,I_g + 1$ în cazul unei despicări totale. Coeficienţii (din 4.96) satisfac relaţiile

$$\sum_{m_e} |C^{m_e}_{(I_e,\,i)}|^2 = 1 \qquad \sum_{m_g} |C^{m_g}_{(I_g,\,j)}|^2 = 1. \tag{4.97}$$

4.5.1. PROBABILITATEA DE EMISIE

Probabilitatea de emisie P în direcţia caracterizată de vectorul de undă $\boldsymbol{k}$ a unei radiaţii gama de polarizare $\hat{n}^*$ ($\hat{n}^*$ este versorul axei de polarizare $\hat{n}^*\hat{k} = 0$) în urma unei tranziţii $(I_e\, i) \to (I_g j)$ este dată de expresia

$$P = |\mathcal{H}_{ge}|^2, \tag{4.98}$$

unde

$$\mathcal{H}_{ge} = \langle I_g j | e^{i\boldsymbol{kr}}\ \hat{n}^*\ \mathfrak{I} | I_e i \rangle \tag{4.99}$$

este un element de matrice al hamiltonianului de interacţiune între nucleu şi cîmpul electromagnetic. Expresia (4.98) se mai poate scrie sub forma

$$P = |\hat{n}^*\,\mathfrak{I}_{ge}|^2, \tag{4.100}$$

unde

$$\mathfrak{I}_{ge} = \sum_{m_g}\sum_{m_e} C^{m_g^*}_{(I_g j)} C^{m_e}_{(I_e i)} \dot{\mathfrak{I}}_{ge}, \tag{4.101}$$

iar

$$\dot{\mathfrak{I}}_{ge} = \langle I_g m_g | e^{i\boldsymbol{kr}}\,\mathfrak{I} | I_e m_e \rangle \tag{4.102}$$

este operatorul curent nuclear corespunzător tranziţiei între stările pure $(I_e m_e) \to (I_g m_g)$.

Dacă se defineşte un element de matrice transversal al operatorului $\mathfrak{I}_{ge}$ de forma

$$\mathbf{Q}_{ge} = \mathfrak{I}_{ge} - \hat{k}^*(\hat{k}\mathfrak{I}_{ge}) = \sum_{m_g}\sum_{m_e} C^{m_g^*}_{(I_g j)} C^{m_e}_{(I_e i)} (\dot{\mathfrak{I}}_{ge} - \hat{k}^*(\hat{k}\dot{\mathfrak{I}}_{ge})), \tag{4.103}$$

unde $\hat{k}$ este versorul direcţiei de propagare a undei, se arată uşor că probabilitatea de emisie poate fi pusă sub forma

$$P = |\mathbf{Q}_{ge}|^2, \tag{4.104}$$

problema determinării ei constînd în evaluarea expresiei

$$\varepsilon_{ge} = \dot{\mathfrak{J}}_{ge} - \hat{k}^*(\hat{k}\dot{\mathfrak{J}}_{ge}), \tag{4.105}$$

care reprezintă elementul de matrice transversal al operatorului curent $\dot{\mathfrak{J}}_{ge}$ corespunzător tranziției dintre stările pure.

În cele ce urmează vom aduce expresia operatorului curent $\dot{\mathfrak{J}}_{ge}$ la o formă mai convenabilă pentru calculul probabilității de emisie. În acest scop vom introduce coordonatele sferice ale vectorului $\dot{\mathfrak{J}}$:

$$\dot{\mathfrak{J}}_{ge} = \sum_{\mu=-1}^{1} \hat{h}_\mu < I_g m_g | e^{ikr\mathfrak{J}^\mu} | I_e m_e >, \tag{4.106}$$

$\hat{h}_0$ fiind ales în direcția axei de cuantificare și înlocuind exponențiala din expresia lui $\dot{\mathfrak{J}}_{ge}$ prin dezvoltarea Legendre corespunzătoare (unda electromagnetică plană este o suprapunere de unde sferice cu moment cinetic l și proiecție m). Se obține

$$\dot{\mathfrak{J}}_{ge} = 4\pi \sum_{\mu=1}^{1} \hat{h}_\mu \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sum_{m=-l}^{l} Y_l^{m*}(\hat{k}) < I_g m_g | Y_l^m(\boldsymbol{r}) j_l(kr) \mathfrak{J}^\mu | I_e m_e >, \tag{4.107}$$

unde Y_l^m este armonica sferică normalizată, iar j_l funcția Bessel sferică.

Pentru o componentă sferică a unui vector, $\mathfrak{J}^\mu$ se transformă ca Y_1^μ și produsul $Y_l^m(\hat{r})\ \mathfrak{J}^\mu$, semnificînd interacțiunea dintre componentele Y_l^m și $\mathfrak{J}^\mu$ se poate dezvolta într-o serie Clebsch-Gordan:

$$Y_l^m(r)\mathfrak{J}^\mu = \sum_{L,\,M} C^{l\,1\,L}_{m\mu M} \varphi_L^M, \tag{4.108}$$

unde φ_L^M este un set normalizat de tensori care se transformă la rotații ca Y_L^M.

Introducînd această dezvoltare în expresia lui $\dot{\mathfrak{J}}_{ge}$, se obține

$$\dot{\mathfrak{J}}_{ge} = 4\pi \sum_{\mu=-1}^{1} \hat{h}_\mu \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^{m*}(\hat{k}) \sum_{L,\,M} C^{l\,1\,L}_{m\mu M} < I_g m_g | j_l(kr) \varphi_L^M | I_e m_e >. \tag{4.109}$$

Contribuția majoră în suma pe l vine din partea celor mai mici valori posibile ale lui l, deoarece $j_l \sim (kr)^l$ și $kr \ll 1$, raza nucleară fiind mică în comparație cu lungimea de undă a radiației.

Din relația (4.108) reiese că valorile pe care le poate lua l sînt

$$l = L, \quad L \pm 1,$$

Scanned with OKEN Scanner

iar din expresia (4.109) valoarea cea mai mică a lui L este

$$L = |I_g - I_e| \quad \text{sau } 1,$$

oricare alta fiind mai mare. Rezultă

$$l_{\min} = \begin{cases} |I_g - I_e|, \\ ||I_g - I_e| - 1| \end{cases} \tag{4.110}$$

şi va lua acea valoare permisă de conservarea parităţii care cere ca

$$(-1)(-1)^l = \pi_g \pi_e, \tag{4.111}$$

unde π_g şi π_e sînt parităţile stărilor caracterizate de spinii I_g, respectiv I_e.

În tabela 4.4. este dată nomenclatura convenaţională pentru multipolii de ordin 2^L ai unei unde electromagnetice.

Tabela 4.4

Nomenclatura convenţională pentru multipolii de ordin 2^L ai unei unde electromagnetice

L	l	Paritate π	Multipolii
1	0	−	ED dipol electric
	1	+	MD dipol magnetic
2	1	+	EQ cuadrupol electric
	2	−	MQ cuadrupol magnetic
3	2	−	EO octopol electric
	3	+	MO octopol magnetic
ş.a.m.d.			

Cu observaţiile de mai sus şi aplicînd teorema Wigner-Eckart elementului de matrice din expresia (4.109):

$$\langle I_g m_g | j_l(kr)\, \varphi_L^M | I_e m_e \rangle = C^{I_g\ L\ I_e}_{m_g M m_e}\, \chi(L,\ l), \tag{4.112}$$

unde $\chi(L, l)$ este un element de matrice redusă independent de m_g şi m_e, expresia lui $\dot{\vartheta}_{ge}$ ia forma

$$\dot{\vartheta}_{ge} = \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{l,M,m,\mu} C^{l\ 1\ L}_{m\,\mu\,M}\, C^{I_g\ L\ I_e}_{m_g M m_e}\, \hat{h}_\mu\, Y_l^{m^*}(\hat{k})\, \chi(L,\ l), \tag{4.113}$$

unde în $\chi(L, l)$ s-au introdus şi cîţiva factori nesemnificativi.

În general, într-o experienţă Mössbauer, cîmpurile interne în sursă şi absorbant, dacă există, au direcţii diferite. Înseamnă că axele de

cuantificare alese în sursă $\hat{h}_\mu$ și absorbant $\hat{h}'_\mu$ vor fi diferite. Pentru o tratare unitară a problemei intensităților este necesar însă ca în evaluarea probabilităților de emisie și de absorbție toate mărimile să fie exprimate în același sistem de bază vectorial. Cea mai firească alegere pentru un astfel de sistem unic este aceea în care axa $z(\hat{\eta}_0)$ coincide cu k, direcția de propagare a radiației γ. Ceilalți doi vectori, $\hat{\eta}_1$ și $\hat{\eta}_{-1}$, pot fi aleși arbitrar, cu condiția ca toți trei vectorii $\hat{\eta}_{-1}$, $\hat{\eta}_0$, $\hat{\eta}_{+1}$ să fie reciproc perpendiculari.

Trecerea de la sistemul $\hat{h}_\mu$ la sistemul $\hat{\eta}_\mu$ se face prin cele trei rotații Euler (fig. 4.13).

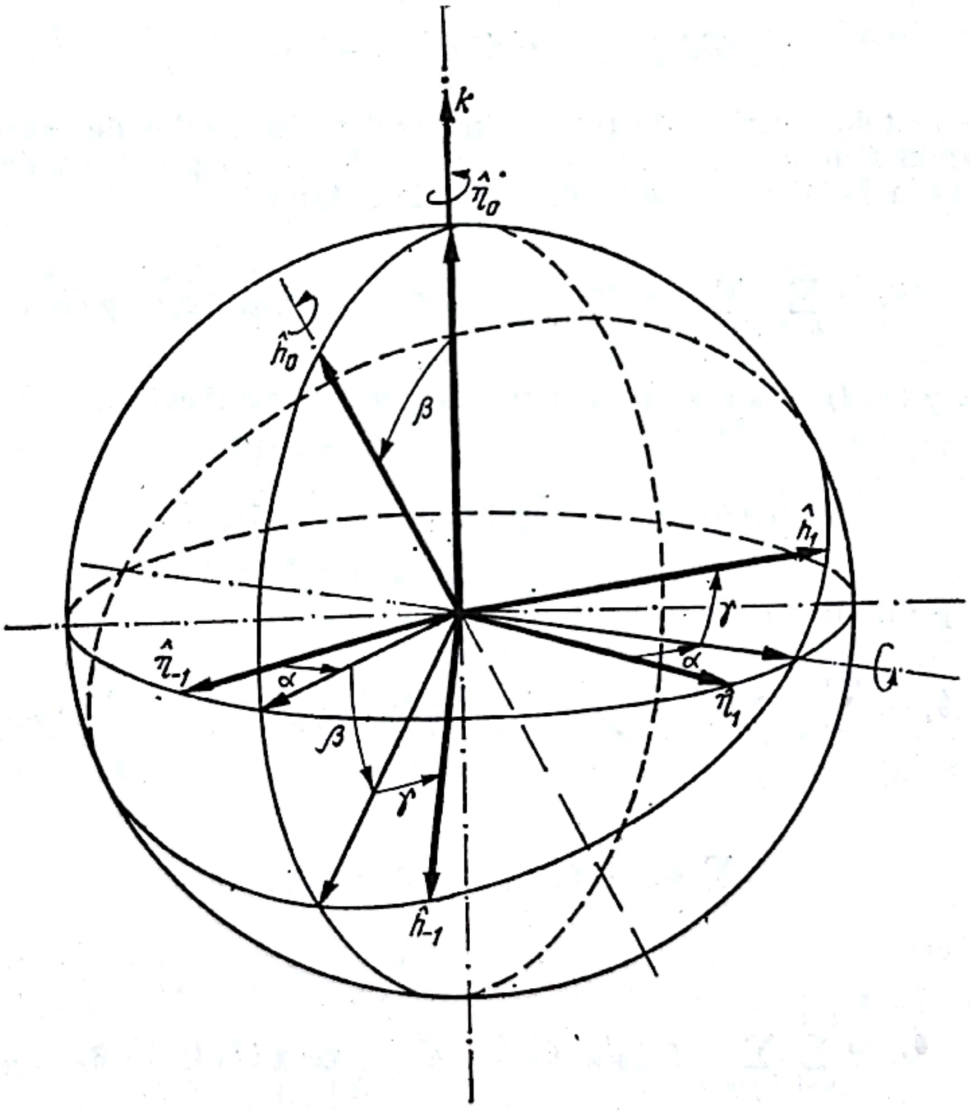


Fig. 4.13. — Sistemele de coordonate utilizate la calculul intensităților tranzițiilor Mössbauer.

Prin urmare,

$$\hat{h}_\mu = \sum_{\mu'} \mathcal{D}^{(1)}_{\mu'\mu}(\omega)\,\hat{\eta}_{\mu'} \tag{4.114}$$

şi

$$Y_l^m(\hat{k}) = \sum_{m'} \mathcal{D}^{(l)}_{m'm}(\omega)\, Y_l^{m'}(\hat{\eta}_0^*) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2^l l!}\, \mathcal{D}^{(l)}_{om}(\omega) \tag{4.115}$$

deoarece k e paralel cu $\hat{\eta}_0$, unde

$$\mathcal{D}^{(j)}_{m'm}(\omega) = e^{im'\alpha}\, d^{(j)}_{m'm}(-\beta)\, e^{im\gamma} \tag{4.116}$$

sînt elementele matricei de rotaţie în cazul rotirii axelor de coordonate cu sistemul fizic rămas fix (aşa cum este situaţia în problema de faţă), iar expresia lui $d^{(j)}_{m'm}(\beta)$ este dată în [28]. Atunci

$$\dot{\mathfrak{s}}_{ge} = \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{l,M,\mu,m,\mu'} C^{I_g\, L\, I_e}_{m_g\, M\, m_e}\, C^{l\,1\,L}_{m\,\mu\,M}\, \mathcal{D}^{(1)}_{\mu'\mu}(\omega)\, \mathcal{D}^{(l)}_{0m}(\omega)\hat{\eta}_{\mu'}\, \chi(L, l), \tag{4.117}$$

unde în $\chi(L, l)$ s-au mai inclus cîţiva factori nesemnificativi.
Ţinînd seama de relaţia

$$\mathcal{D}^{(l)}_{0m}(\omega)\, \mathcal{D}^{(1)}_{\mu'\mu}(\omega) = \sum_J C^{l\,1\,J}_{0\,\mu'\,\mu'}\, C^{l\,1\,J}_{m\,\mu\,m+\mu}\, \mathcal{D}^{(J)}_{\mu',m+\mu}(\omega) \tag{4.118}$$

(4.117) primeşte forma

$$\dot{\mathfrak{s}}_{ge} = \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{l,M,\mu,m\mu'J} C^{I_g\, L\, I_e}_{m_g\, M\, m_e}\, C^{l\,1\,L}_{m\,\mu\,M}\, C^{l\,1\,J}_{m\mu\,m+\mu}\, C^{l\,1\,J}_{0\mu'\,\mu'}\, \mathcal{D}^{(J)}_{\mu'\,m+\mu'}(\omega)\, \hat{\eta}_{\mu'}\, \chi(L,l). \tag{4.119}$$

Dar

$$\sum_{m\mu} C^{l\,1\,L}_{m\,\mu\,M}\, C^{l\,1\,J}_{m\mu\,m+\mu} = \delta_{L,J}\, \delta_{m+\mu,M}, \tag{4.120}$$

deci avem

$$\dot{\mathfrak{s}}_{ge} = \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{lM,\mu'J} C^{I_g\, L\, I_e}_{m_g\, M\, m_e}\, C^{l\,1\,J}_{0\mu'\,\mu'}\, \mathcal{D}^{(J)}_{\mu',m+\mu}\, \eta_{\mu'}\, \chi(L, l)\, \delta_{L,J}\, \delta_{m+\mu,M}$$

$$= \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{l,\mu'} C^{I_g\, L\, I_e}_{m_g\, M'\, m_e}\, C^{l\,1\,L}_{0\,\mu'\,\mu'}\, \mathcal{D}^{(L)}_{\mu',m+\mu}\hat{\eta}_{\mu'}\chi(L, l) =$$

$$(4.121)\qquad = \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{l,\,\mu'} (2I_e+1)^{1/2}(-1)^{-I_g+L-m_e}(2L+1)^{1/2}(-1)^{-l+1-\mu'} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} I_g & L & I_e \\ m_g & M & -m_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & L \\ 0 & \mu' & -\mu' \end{pmatrix} \mathcal{D}^{(L)}_{\mu' M} \hat{\eta}_{\mu'} \chi(L, l).$$

Introducînd alți factori nesemnificativi în $\chi(L, l)$, se obține în final

$$(4.122)\qquad \mathfrak{d}_{ge} = \sum_{L=l}^{l+1} \sum_{l,\,\mu'} (-1)^{-\mu'-m_e} \begin{pmatrix} I_g & L & I_e \\ m_g & M & -m_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & 1 & L \\ 0 & \mu' & -\mu' \end{pmatrix} \mathcal{D}^{(L)}_{\mu' M}(\omega) \hat{\eta}_{\mu'} \chi(L, l).$$

Introducînd această expresie în (4.105), se obține după cîteva transformări simple

$$(4.123)\qquad \varepsilon_{ge}|_{l,M} = \sum_{L=l}^{l+1} (-1)^{m_e} \begin{pmatrix} I_g & L & I_e \\ m_g & M & -m_e \end{pmatrix} \chi(L) \,[\hat{\eta}_{-1}\ \mathcal{D}^{(L)}_{-1,M}(\alpha\beta\gamma) \mp$$

$$\mp \hat{\eta}_{+1}\ \mathcal{D}^{(L)}_{1M}(\alpha\beta\gamma)],$$

unde semnul $(-)$ din interiorul parantezei corespunde termenului $L = l$, iar semnul $(+)$ termenului $L = l + 1$. Dezvoltînd relația (4.104):

$$(4.124)\qquad P = \Big| \sum_{m_g} \sum_{m_e} C^{m_g *}_{(I_g j)}\, C^{m_e}_{(I_e i)}\, \varepsilon_{ge} \Big|^2,$$

unde ε_{ge} este dat de (4.123), și grupînd termenii în mod convenabil, Barb și colab. [29] au obținut următoarele expresii generale ale probabilității relative de emisie în direcția (β, γ) față de sistemul axei de cuantificare a sursei în urma unei tranziții Mössbauer între stări cu funcții de undă amestecate:

$$(4.125)\qquad P(\beta, \gamma;\ I_e, i, I_g, j)\,|_{\text{pentru } I_e > I_g} =$$

$$= \Bigg| \Bigg[\sum_{p=0}^{2(I_e-I_g)} R^{(l)}_{(I_g-I_e+p)}\ \chi(l) \sum_{n=0}^{2I_g} (-1)^{I_e-p-n} \begin{pmatrix} I_g & l & I_e \\ -I_g+n & I_g-I_e+p & I_e-p-n \end{pmatrix} \cdot$$

$$\cdot\, C^{-I_g+n}_{(I_g j)}\ C^{-I_e+p+n}_{(I_e i)} \Bigg] + \Bigg[R^{(l+1)}_{I_g-I_e-1}\ \chi(l+1) \sum_{n=0}^{2I_g-1} (-1)^{I_e-n} \cdot$$

$$\cdot \begin{pmatrix} I_g & l+1 & I_e \\ -I_g+1+n & I_g-I_e-1 & I_e-n \end{pmatrix} C^{-I_g+1+n}_{(I_g j)}\ C^{-I_e+n}_{(I_e i)} +$$

Scanned with OKEN Scanner

$$+\sum_{p=0}^{2(I_e-I_g)} R^{(l+1)}_{(I_g-I_e+p)}\ \chi(l+1)\sum_{n=0}^{2I_g}(-1)^{I_e-p-n}\begin{pmatrix} I_g & l+1 & I_e \\ -I_g+n & I_g-I_e+p & I_e-p-n\end{pmatrix}\cdot$$

$$\cdot C^{-I_g+n*}_{(I_gj)}\ C^{-I_e+p+n}_{(I_ei)}+R^{(l+1)}_{(I_e-I_g+1)}\ \chi(l+1)\sum_{n=0}^{2I_g-1}(-1)^{2I_g-I_e-1-n}\cdot$$

$$\cdot\begin{pmatrix} I_g & l+1 & I_e \\ -I_g+n & I_e-I_g+1 & 2I_g-I_e+n\end{pmatrix} C^{-I_g+n}_{(I_gj)}\ C^{-2I_g+I_e+1+n}_{(I_ei)}\Bigg]\Bigg|^2$$

şi, respectiv,

(4.126)
$$P(\beta,\gamma;\ I_{ei}\ ;\ I_{gj})\,|_{\text{pentru } I_e<I_g}=$$

$$=\Bigg|\Bigg[\sum_{p=0}^{2(I_g-I_e)} R^{(l)}_{(I_g-I_e-p)}\ \chi(l)\sum_{n=0}^{2I_e}(-1)^{I_e-n}\begin{pmatrix} I_g & l & I_e \\ -I_g+p+n & I_g-I_e-p & I_e-n\end{pmatrix}\cdot$$

$$\cdot C^{-I_g+p+n*}_{(I_gj)}\ C^{-I_e+n)}_{(I_ei)}\Bigg]+\Bigg[R^{(l+1)}_{(I_g-I_e+1)}\ \chi(l+1)\sum_{n=0}^{2I_e-1}(-1)^{I_e-1-n}\cdot$$

$$\cdot\begin{pmatrix} I_g & l+1 & I_e \\ -I_g+n & I_g-I_e+1 & I_e-1-n\end{pmatrix} C^{-I_g+n*}_{(I_gj)}\ C^{-I_e+1+n}_{(I_ei)}+\sum_{p=0}^{2(I_g-I_e)} R^{(l+1)}_{(I_g-I_e-p)}\ \chi(l+1)\cdot$$

$$\cdot\sum_{n=0}^{2I_e}(-1)^{I_e-n}\begin{pmatrix} I_g & l+1 & I_e \\ -I_g+p+n & I_g-I_e-p & I_e-n\end{pmatrix} C^{-I_g+p+n*}_{(I_gj)}\ C^{-I_e+n}_{(I_ei)}+$$

$$+R^{(l+1)}_{(I_e-I_g-1)}\ \chi(l+1)\sum_{n=0}^{2_e-1}(-1)^{I_e-n}\begin{pmatrix} I_g & l+1 & I_e \\ 2I_e+I_g+1+n & I_e-I_g-1 & I_e-n\end{pmatrix}\cdot$$

$$\times\ C^{-2I_e+I_g+1+n*}_{(I_gj)}\ C^{-I_e+n}_{(I_ei)}\Bigg]\Bigg|^2\cdot$$

unde

$$R^{(l)}_M=\hat{\eta}_{-1}\mathcal{D}^{(l)}_{-1,M}(\alpha\beta\gamma)-\hat{\eta}_1\mathcal{D}^{(l)}_{1,M}(\alpha\beta\gamma),$$

(4.127)
$$R^{(l+1)}_M=\hat{\eta}_{-1}\mathcal{D}^{(l+1)}_{-1,M}(\alpha\beta\gamma)+\hat{\eta}_1\mathcal{D}^{(l+1)}_{1,M}(\alpha\beta\gamma).$$

4.5.2. PROBABILITATEA DE ABSORBŢIE

Analog cu cazul emisiei, probabilitatea de tranziţie a nucleului de la o stare

$$|I_{e'}\,i'>=\sum_{m_{e'}} C^{m_{e'}}_{(I_{e'}i')}\,|I_{e'}\,m_{e'}>$$

la o stare

$$|I_{g'}j'> = \sum_{m_{g'}} C^{m_{g'}}_{(I_{g'}j')} |I_{g'}, m_{g'}>,$$

în urma absorbției din direcția k a unei radiații de polarizare $\hat{n}(\hat{n}\cdot k = 0)$, este proporțională cu expresia

(4.128) $$\Sigma = |\mathcal{H}_{g'e'}|^2,$$

unde

(4.129) $$\mathcal{H}_{g'e'} = <I_{g'}j'|\, e^{-ikr}\, \hat{n}\, \mathfrak{I}\, |I_{e'}i'> = \hat{n}\, \mathfrak{I}'_{g'e'}.$$

Ținînd cont de egalitatea

(4.130) $$\mathfrak{I}'_{g'e'}(k) = \mathfrak{I}_{e'e'}(-\hat{k}) = \mathfrak{I}^*_{e'g'}(\hat{k}),$$

care se poate demonstra ușor avem

(4.131) $$\Sigma = |\hat{n}\mathfrak{I}^*_{e'g'}|^2.$$

Probabilitatea relativă de absorbție în cazul unui experiment Mössbauer se găsește din expresia produsului $P\Sigma$, care reprezintă probabilitatea de emisie și de absorbție:

(4.132) $$P\Sigma = |\hat{n}^*\, \mathfrak{I}_{ge}|^2\, |\hat{n}\mathfrak{I}^*_{e'g'}|^2 = |Q^*_{e'g'}\, Q_{ge}|^2$$

sau

(4.133) $$P\Sigma = |Q^*_{e'g'}|^2\, |Q_{ge}|^2 \cos^2\Theta,$$

unde Θ este „unghiul" dintre vectorii complecși Q_{ge} și $Q_{e'g'}$ (proporționali cu cîmpurile electrice din radiația emisă, respectiv absorbită), care poate fi dat, în funcție de excentricitățile (ξ, ξ') și de azimuturile (ψ, ψ'), de relația

(4.134) $$\cos^2\Theta = \frac{1}{2}\,[1 + \sin 2\xi \sin 2\xi' + \cos 2(\psi - \psi') \cos 2\xi \cos 2\xi']$$

Problema determinării lui Σ:

(4.135) $$\Sigma = P' \cos^2\Theta,$$

se reduce, prin urmare, la obținerea mărimilor ξ și ψ pentru vectorii complecși de forma

(4.136) $$Q_{ge}(Q,\ \xi,\ \psi)e^{i\delta} = \sum_{m_g} \sum_{m_e} C^{m_{g*}}_{(I_g j)}\, C^{m_e}_{(I_e i)}\, \varepsilon_{ge}(\varepsilon_M\, \xi_M\, \alpha)\, e^{i\delta_M},$$

unde $M = m_e - m_g$, iar (Q, ξ, ψ, δ) şi $(\varepsilon_M, \xi_M, \alpha, \delta_M)$ sînt modulul, excentricitatea, azimutul şi faza vectorilor Q_{ge}, respectiv ε_{ge}.

Introducînd componentele sferice pentru vectorii Q_{ge} şi ε_{ge}:

$$(4.137)\quad (Q_{ge}^{+}\hat{\eta}_{+1}+Q_{ge}^{-}\hat{\eta}_{-1})\,e^{i\delta}=\sum_{m_g}\sum_{m_e} C^{m_g*}_{(I_g j)}\,C^{m_e}_{(I_e i)}\,(\varepsilon_{ge}^{+}\hat{\eta}_{+1}+\varepsilon_{ge}^{-}\hat{\eta}_{-1})\,e^{i\delta_M},$$

făcînd raportul componentelor după $\hat{\eta}_{+1}$ şi $\hat{\eta}_{-1}$:

$$(4.138)\quad \frac{Q_{ge}^{+}}{Q_{ge}^{-}}=\frac{\sum\limits_{m_g,m_e} C^{m_g*}_{(I_g j)}\,C^{m_e}_{(I_e i)}\,\varepsilon_{ge}^{+}\,e^{i\delta_M}}{\sum\limits_{m_g,m_e} C^{m_g*}_{(I_g j)}\,C^{m_e}_{(I_e i}\,\varepsilon_{ge}^{-}\,e^{i\delta_M}},$$

şi ţinînd seama de expresiile

$$(4.139)\quad \begin{aligned} Q_{ge}^{+} &= -Qe^{i\psi}\cos\left(\xi-\frac{\pi}{4}\right),\\ Q_{ge}^{-} &= -Q\cdot e^{-i\psi}\sin\left(\xi-\frac{\pi}{4}\right),\\ \varepsilon_{ge}^{+} &= -\varepsilon_M e^{i\alpha}\cos\left(\xi_M-\frac{\pi}{4}\right),\\ \varepsilon_{ge}^{-} &= -\varepsilon_M e^{-i\alpha}\sin\left(\xi_M-\frac{\pi}{4}\right), \end{aligned}$$

se obţine

$$(4.140)\quad e^{2i(\psi-\alpha)}\,\mathrm{ctg}\left(\xi-\frac{\pi}{4}\right)=\frac{\sum\limits_{m_g,m_e} C^{m_g*}_{(I_g j)}\,C^{m_e}_{(I_e i)}\,\varepsilon_M\cos\left(\xi_M-\frac{\pi}{4}\right)e^{i\delta_M}}{\sum\limits_{m_g,m_e} C^{m_g*}_{(I_g j)}\,C^{m_e}_{(I_e i)}\,\varepsilon_M\sin\left(\xi_M-\frac{\pi}{4}\right)e^{i\delta_M}}.$$

Prin separarea părţilor reale şi imaginare din relaţia (4.140) se pot obţine $(\psi-\alpha)$ şi ξ.

4.5.3. APLICAŢII ALE FORMULELOR DE INTENSITATE PENTRU CAZUL TRANZIŢIEI $3/2^- \to 1/2^-$

În această secţiune vom particulariza relaţia (4.125) pentru cazul tranziţiei Mössbauer $3/2^- \to 1/2^-$ a izotopului ^{57}Fe, luînd în considerare numai termenul de dipol magnetic $(L = l = 1)$, contribuţia termenului

de cuadrupol electric fiind de 10^4 ori mai mică pentru această tranziție [23]. Din (4.125) se obține

$$P\left(\beta, \gamma; \frac{3}{2}; i, \frac{1}{2} j\right) =$$

$$= \frac{1}{12} |\chi(M_1)|^2 \left[\frac{1}{2} (1 + \cos^2\beta) \left(\left| \sqrt{3}\, C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{3}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right|^2 + \right.$$

$$\left. + \left| C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + \sqrt{3}\, C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{3}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right|^2 \right) +$$

4.1 41)

$$+ 2 \sin^2\beta \left| C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right|^2 -$$

$$- \sin^2\beta \operatorname{Re} e^{i\gamma} \left\{ \left(\sqrt{3}\, C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{3}{2}*}_{(\frac{3}{2}i)} + C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right) \left(C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + \right.\right.$$

$$+ C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} - \left(C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{3}{2}i)} + C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{3}{2}i)} \right) \left(C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + \right.$$

$$\left.\left. + \sqrt{3}\, C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{3}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right) \right\} + \sin^2\beta \operatorname{Re} e^{2i\gamma} \left(\sqrt{3}\, C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{3}{2}*}_{(\frac{3}{2}i)} + \right.$$

$$\left. + C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{3}{2}i)} \right) \left(C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + \sqrt{3}\, C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{3}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right) \Big]$$

sau pentru probe policristaline, prin mediere pe β și γ, se obține

$$\overline{P}\left(\frac{3}{2}, i; \frac{1}{2} j\right) =$$

$$(4.142) \quad = \frac{1}{18} |\chi(M1)|^2 \left[\left| \sqrt{3}\, C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{3}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right|^2 + \left| C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \sqrt{3}\, C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{3}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right|^2 + 2 \left| C^{-\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{-\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} + C^{\frac{1}{2}*}_{(\frac{1}{2}j)} C^{\frac{1}{2}}_{(\frac{3}{2}i)} \right|^2 \right]$$

a) *Despicare magnetică pură.* Intensităţile relative ale celor şase tranziţii posibile în aproximaţia de dipol magnetic sînt

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 1;\ \frac{1}{2},\ 2\right) = P\left(\beta, \gamma;\ \frac{3}{2},\ 4;\ \frac{1}{2},\ 1\right) = \frac{1}{8}(1+\cos^2\beta)$$

$$P\left(\beta, \gamma;\ \frac{3}{2},\ 2;\ \frac{1}{2},\ 2\right) = P\left(\beta, \gamma;\ \frac{3}{2},\ 3;\ \frac{1}{2},\ 1\right) = \frac{1}{6}\sin^2\beta \tag{4.143}$$

$$P\left(\beta,\ \gamma\,\frac{3}{2},\ 2;\ \frac{1}{2},\ 1\right) = P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 3;\ \frac{1}{2},\ 2\right) = \frac{1}{24}(1+\cos^2\beta)$$

sau pentru o probă policristalină $\left(\overline{\cos^2\beta} = \frac{1}{3},\ \overline{\sin^2\beta} = \frac{2}{3}\right)$

$$\overline{P}(1;\ 2) = P(4;\ 1) = \frac{1}{6},$$

$$\overline{P}(2;\ 2) = \overline{P}(3;\ 1) = \frac{1}{9}, \tag{4.144}$$

$$\overline{P}(2;1) = \overline{P}(3;\ 2) = \frac{1}{18}.$$

b) *Despicare cuadrupolară pură.* Pentru intensităţile relative ale tranziţiilor se obţine :

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 1;\ \frac{1}{2}\right) = P(11;\ 1) + P(12;\ 1) +$$

$$+ P(11;2) + P(12;\ 2) = \frac{\lambda^2}{4}\left[\left(1+\frac{\delta^2}{3}\right)(1+\cos^2\beta) +\right.$$

$$\left. + \frac{4}{3}\delta^2\sin^2\beta + \frac{2\delta}{\sqrt{3}}\sin^2\beta\cos 2\gamma\right], \tag{4.145}$$

$$P\left(\beta, \gamma\,\frac{3}{2};\ \frac{1}{2}\right) = P(21;1) + P(21;2) + P(22;1) + P(22;2) =$$

$$= \frac{\lambda^2}{4}\left[\left(\frac{1}{3}+\delta^2\right)(1+\cos^2\beta) + \frac{4}{3}\sin^2\beta - \frac{2\delta}{\sqrt{3}}\sin^2\beta\cos\ 2\gamma\right]$$

Scanned with OKEN Scanner

sau pentru probe policristaline

$$\overline{P}\left(\frac{3}{2},\ 1;\ \frac{1}{2}\right)=\overline{P}\left(\frac{3}{2},\ 2;\ \frac{1}{2}\right)=\frac{\lambda^2}{3}(1+\delta^2). \tag{4.146}$$

c) *Despicare combinată.* Se alege axa de cuantificare a sursei în direcția componentei V_{zz} a tensorului gradient de cîmp electric. Poziția cîmpului magnetic $\boldsymbol{H}_0$ și a vectorului de undă $\boldsymbol{k}$ este prezentată în figura 4.14.

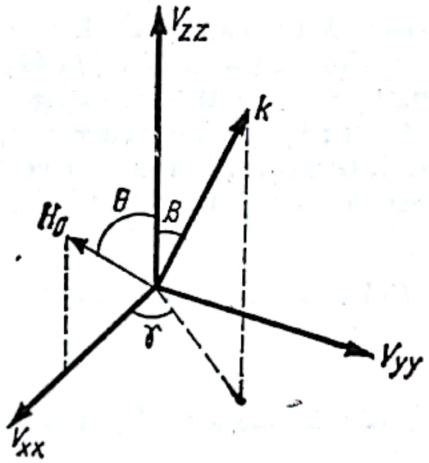


Fig. 4.14. — Orientarea cîmpurilor interne pentru calcularea intensității liniilor Mössbauer.

Cazul $|a| \ll |b|$. Se obține

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 1;\ \frac{1}{2},\ 1\right)=P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 4;\ \frac{1}{2},\ 2\right)=0,$$

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 1;\ \frac{1}{2},\ 2\right)=P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 4;\ \frac{1}{2},\ 1\right)=$$

$$=\frac{1}{16}[(1+\cos^2\beta)(1+\cos^2\theta)+$$

$$+\sin^2\beta\sin^2\theta(2+\cos 2\gamma)+\sin 2\beta\sin 2\theta\cos\gamma], \tag{4.147}$$

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 2;\ \frac{1}{2},\ 1\right)=P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 3;\ \frac{1}{2},\ 2\right)=$$

$$=\frac{1}{48}[(1+\cos^2\beta)(1+\cos^2\theta)+$$

$$+\sin^2\beta\sin^2\theta(2+\cos 2\gamma)+\sin 2\beta\sin 2\theta\cos\gamma],$$

Scanned with OKEN Scanner

$$P\left(\beta,\ \gamma;\frac{3}{2},\ 2;\ \frac{1}{2},\ 2\right) = P\left(\beta,\ \gamma;\frac{3}{2},\ 3;\ \frac{1}{2},\ 1\right) =$$

$$= -\frac{1}{12}\left[1 + \cos^2\beta)(1 + \cos^2\theta) +\right.$$

$$\left. + \sin^2\beta \sin^2\theta(2 + \cos 2\gamma) + \sin 2\beta \sin 2\theta \cos\gamma\right] + \frac{1}{3};$$

Se observă că raportul dintre intensităţile extreme ale spectrului este $P(3\,;\,2)/P(4\,;\,1) = P(2\,;\,1/P(1,\,2) = 1/3$ pentru orice valori ale unghiurilor θ, β, γ, iar intensităţile $P(3\,;\,1)$ şi $P(4\,;\,1)$ satisfac relaţia $3P(3\,;\,1)+4P(4\,;\,1)=1$. Pentru $\gamma = 0, \pi$, intensităţile primesc aceeaşi formă ca în cazul interacţiunii magnetice pure, dar dependenţa lor unghiulară permite determinarea unghiului θ:

$$P(1\,;\ 2)|_{\gamma=0,\,\pi} = P(4\,;\ 1)|_{\gamma=0,\,\pi} = \frac{1}{8}\left[1 + \cos^2(\beta \mp \theta)\right],$$

(4.148)
$$P(2\,;\ 2)|_{\gamma=0,\,\pi} = P(3\,;\ 1)|_{\gamma=0,\,\pi} = \frac{1}{6}\sin^2(\beta \mp \theta),$$

$$P(2\,;\ 1)|_{\gamma=0,\,\pi} = P(3\,;\ 2)|_{\gamma=0,\,\pi} = \frac{1}{24}\left[1 + \cos^2(\beta \mp \theta)\right].$$

Pentru probe policristaline avem

$$\overline{P}(1\,;\,1) = \overline{P}(4\,;\,2) = 0 \qquad \overline{P}(2\,;\,1) = \overline{P}(3\,;\,2) = \frac{1}{18},$$

(4.149)

$$\overline{P}(1\,;\,2) = \overline{P}(4\,;\,1) = \frac{1}{6} \qquad \overline{P}(2\,;\,2) = \overline{P}(3\,;\,1) = \frac{1}{9}.$$

Cazul $|a| \gg |b|$. Pentru $\theta \neq 0$ sînt posibile opt tranziţii, cu următoarele intensităţi relative:

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 1;\ \frac{1}{2},\ 1\right) = P\left(\beta,\ \gamma;\ \frac{3}{2},\ 2;\ \frac{1}{2},\ 2\right) = \frac{1}{8}(1 + \cos^2\beta)\sin^2\frac{\theta}{2},$$

$$P\left(\beta,\ \gamma;\ 1,\ 2\right) = P(\beta,\ \gamma;\ 2,\ 1) = \frac{1}{8}(1 + \cos^2\beta)\cos^2\frac{\theta}{2},$$

$$P(\beta, \gamma; 3; 1) = P(\beta, \gamma; 4; 2) = \frac{1}{24}(1 + \cos^2\beta) \times$$

$$\times \left(\cos^2\frac{\theta}{2}\cos^2 B + \sin^2\frac{\theta}{2}\sin^2 B\right) + \frac{1}{24}\sin^2\beta\left[4\sin^2\left(\frac{\theta}{2} - B\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}\sin\theta\sin 2B\cos 2\gamma\right] - \frac{1}{24}\sin 2\beta\sin(\theta - 2B)\cos\gamma, \tag{4.150}$$

$$P(\beta, \gamma; 3; 2) = P(\beta, \gamma; 4; 1) = \frac{1}{24}(1 + \cos^2\beta) \times$$

$$\times \left(\cos^2\frac{\theta}{2}\sin^2 B + \sin^2\frac{\theta}{2}\cos^2 B\right) + \frac{1}{24}\sin^2\beta\left[4\cos^2\left(\frac{\theta}{2} - B\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\sin\theta\sin 2B\cos 2\gamma\right] + \frac{1}{24}\sin 2\beta\sin(\theta - 2B)\cos\gamma$$

sau pentru probe policristaline

$$\overline{P}(1; 1) = \overline{P}(2; 2) = \frac{1}{6}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

$$\overline{P}(1; 2) = \overline{P}(2; 1) = \frac{1}{6}\cos^2\frac{\theta}{2},$$

$$\overline{P}(3; 1) = \overline{P}(4; 2) = \frac{1}{18}\left(\cos^2\frac{\theta}{2}\cos^2 B + \sin^2\frac{\theta}{2}\sin^2 B\right) + \tag{4.151}$$

$$+ \frac{1}{9}\sin^2\left(\frac{\theta}{2} - B\right),$$

$$\overline{P}(3; 2) = \overline{P}(4; 1) = \frac{1}{18}\left(\sin^2 B\cos^2\frac{\theta}{2} + \cos^2 B\sin^2\frac{\theta}{2}\right) +$$

$$+ \frac{1}{9}\cos^2\left(\frac{\theta}{2} - B\right).$$

În afară de cazul ^{57}Fe, formula generală a intensității tranzițiilor Mössbauer în cazul existenței interacțiunii hiperfine a fost aplicată pentru

cele mai uzuale tranziţii Mössbauer [30]. De asemenea s-a găsit o formulă pentru probabilitatea tranziţiei γ — polarizate în cazul existenţei interacţiunii hiperfine magnetice şi electrice cuplate, valabilă pentru cazul împrăştierii Mössbauer [31].

Importanţa formulei (4.125) şi a rezultatelor obţinute în [30], [31] constau în posibilitatea de a determina, în afară de parametrii de structură hiperfină obişnuiţi, orientarea cîmpurilor interne, valoarea şi semnul parametrului de amestecare $E2/M1$ cu ajutorul unor programe de calcul.

În încheierea acestei secţiuni, menţionăm că la calculul intensităţii tranziţiilor Mössbauer trebuie să se ţină seama şi de valoarea şi de anizotropia factorului f (fracţiunea nucleelor fără recul). Intensitatea unei radiaţii Mössbauer emise în direcţia (β, γ) în urma tranziţiei $(I_e i) \to I_g j)$ într-un material caracterizat printr-un factor $f(\beta)$ va fi proporţională cu produsul :

$$P(\beta, \gamma; I_e i; I_g j) f(\beta). \tag{4.151}$$

Aceasta constituie observaţia de bază în explicarea efectului Karyagin—Goldanski : inegalitatea liniilor dubletului, cuadrupolar chiar în probe policristaline. Intensităţile liniilor unui dublet cuadrupolar mediate după β şi γ (probe policristaline) sînt egale, *dar nu este* obligatoriu ca şi produsul $P(\beta, \gamma) f(\beta)$ să fie acelaşi pentru cele două linii ale dubletului.

BIBLIOGRAFIE

1. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Teoria polia*, G.I.F.M.L., Moskva, 1962.
2. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Amsterdam, North Holland Publ. Comp., 1967.
3. E. Fermi, E. Segré, Z., Physik, **82**, 729 (1933).
4. L. L. Foldy, Phys. Rev., **111**, 1093 (1958).
5. D. A. Shirley, Rev. Mod. Phys., **36**, 339 (1964).
6. L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters, **6**, 98 (1961).
7. R. M. Sternheimer, Phys. Rev., **130**, 1423 (1963).
8. G. Burns, Phys. Rev., **124**, 524 (1961).
9. R. R. Sharma, T. P. Das, J. Chem Phys., **41**, 3581 (1964).
10. J. O. Artman, Phys. Rev., **143**, 541 (1966).
11. R. Ingalls, Phys. Rev., **133**, A787 (1964).
12. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev., **131**, 2566 (1963).
13. C. E. Johnson, W. Marshall, G. J. Perlow, Phys. Rev., **126**, 1503 (1962).
14. P. Zory, Phys. Rev., **140**, A.1401 (1965).
15. S. L. Ruby, P. A. Flinn, Rev. Mod. Phys., **36**, 351 (1964).
16. R. L. Collins, J. Chem. Phys., **42**, 1072 (1965).
17. S. S. Hanna, J. Heberle, C. Lettlezohn, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Letts, **4**, 28 (1960).
18. R. S. Preston, S. S. Hanna, J. Heberle, Phys. Rev., **128**, 2207 (1962).
19. W. Marshall, Phys. Rev., **110**, 1280 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

20. R. E. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev., **123**, 2027 (1961).
21. E. Fermi, Z. f. Phys., **60**, 320 (1930).
22. R. M. Sternheimer, Phys. Rev., **86**, 316 (1952).
23. H. Fraunfelder, D. E. Nagle, R. D. Taylor, D. R. F. Cochran, W. M. Visscher Phys. Rev., **126**, 1065 (1962).
24. S. V. Karyagin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **148**, 1102 (1963).
25. Fam-Zui-Hien, JETF, **49**, 1576 (1965).
26. W. Kündig, Nucl. Instr. and Meth., **48**, 219 (1967).
27. S. V. Karyagin, Fiz. Tverd. Tela, **8**, 1739 (1966).
28. E. P. Wigner, *Group Theory and its Aplications to Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, New York, Academic Press, 1959.
29. D. Barb, S. Constantinescu, D. Ţarină, Rev. Roum. Phys., **16**, 3, 263 (1971).
30. D. Barb, S. Constantinescu, D. Ţarină, Rev. Roum. Phys., **16**, 9, 1005 (1971).
31. D. Barb, S. Constantinescu, D. Ţarină, Rev. Roum. Phys., **17**, 1, 3 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 5

FORMA LINIEI MÖSSBAUER ŞI PROCESELE DE RELAXARE

5.1. EXPRESIA FORMEI LINIEI MÖSSBAUER

Prin forma liniei Mössbauer înţelegem în cele de mai jos distribuţia energetică a fotonilor gama într-o experienţă Mössbauer. Ne propunem mai întîi să deducem expresia formei liniei Mössbauer considerînd o experienţă tipică de efect Mössbauer prin tehnica transmisiei, descrisă în capitolul II. Să considerăm sursa în mişcare, avînd o suprafaţă arbitrară, grosimea $t_s = \infty$ şi o densitate a nucleelor emiţătoare $d(\xi)$, radiaţia emisă trecînd printr-un absorbant de o suprafaţă de asemenea arbitrară şi de o grosime t_a. Determinarea intensităţii fotonilor gama care ajung la detector într-o experienţă Mössbauer de transmisie se face măsurînd intensitatea fotonilor gama ieşiţi din sursă şi care au trecut prin absorbant. Fasciculul de fotoni care iese din sursă conţine atît fotoni emişi nerezonant, cît şi fotoni emişi rezonant. Primii vor fi parţial absorbiţi chiar în sursă (nerezonant) printr-un fenomen de autoabsorbţie, intensitatea fotonilor emişi nerezonant care ies din sursă fiind deci

$$(1 - f_s)\int_0^\infty d(\xi)\, e^{-\mu_e \xi}\, d\xi, \tag{5.1}$$

unde μ_e reprezintă coeficientul de absorbţie electronică pentru sursă, ξ variabila curentă de grosime a probei, iar

$$f_s = \frac{\gamma}{2\pi}\int_0^\infty W_e\, d\omega_\lambda(k'). \tag{5.2}$$

Fotonii emişi rezonant vor fi parţial absorbiţi, la rîndul lor, de către sursă atît rezonant, cît şi nerezonant deci intensitatea fotonilor emişi rezonant care ies din sursă va fi

$$W_e = \frac{\gamma}{2\pi}\int_0^\infty d(\xi)\, e^{-(n_e a_e \sigma_e + \mu_e)\xi}\, d\xi, \tag{5.3}$$

unde n_e este numărul de nuclee pe cm^3, a_e fracţiunea de abundenţă a nucleelor care pot absorbi rezonant, iar σ_e este secţiunea eficace de absorbţie rezonantă, toate aceste mărimi referindu-se la sursă. În ceea ce priveşte $\gamma/2\pi$, ea este o constantă de normare care a fost aleasă astfel ca integrala

după energie a intensităţii spectrale a lui W_e să fie egală cu f_s. Menţionăm că W_e depinde de viteza v a sursei, însă în raţionamentele care vor urma vom considera numai fotonii gama cu vectorul de undă paralel cu direcţia vitezei sursei, datorită izotropiei fenomenului.

Fotonii care ies din emiţător vor fi parţial absorbiţi în urma traversării absorbantului. Astfel, prin traversarea absorbantului fotonii emişi nerezonant vor fi parţial absorbiţi (nerezonant), intensitatea lor după traversare fiind

$$(5.4) \qquad e^{-\mu_a t_a}(1 - f_s)\int_0^\infty d(\xi)\, e^{-\mu_e \xi}\, d\xi,$$

unde μ_a este coeficientul de absorbţie electronică în absorbant, t_a este grosimea absorbantului, iar fotonii emişi la rezonanţă prin traversarea absorbantului vor fi absorbiţi parţial atît rezonant, cît şi nerezonant, deci după traversare intensitatea lor va fi

$$(5.5) \qquad \frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')\, e^{-(n_a a_a \sigma_a + \mu_a) t_a}\, W_e(v)\int_0^\infty d(\xi)\, e^{-(n_e a_e \sigma_e + \mu_e)\xi}\, d\xi,$$

unde n_a, a_a, σ_a reprezintă numărul de atomi pe cm^3, abundenţa atomilor absorbanţi şi respectiv, secţiunea eficace de absorbţie, toate aceste mărimi fizice fiind luate pentru absorbant.

Intensitatea radiaţiei gama care cade pe detector va fi dată de suma expresiilor (5.4) şi (5.5) şi va depinde de viteza v şi de distanţa energetică dintre nivelele implicate în tranziţie din absorbant şi sursă deci expresia cea mai generală a formei liniei va fi

$$(5.6) \qquad \begin{aligned} I(v) = e^{-\mu_a t_a}\Big\{&(1 - e^{-2\varrho})\int_0^\infty d(\xi)\, e^{-\mu_e \xi}\, d\xi + \\ &+ \frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')\, e^{-n_a a_a \sigma_a t_a}\, W_e(v)\int_0^\infty d(\xi)\, e^{-(n_e a_e \sigma_e + \mu_e)\xi}\, d\xi\Big\}, \end{aligned}$$

valabilă pentru o experienţă Mössbauer tipică de transmisie. Aici s-au considerat condiţiile de normare

$$(5.7) \qquad \frac{\gamma}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} W_e(v)\, dv = f_s\,; \qquad \sigma_a\left[\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}') = \frac{E_0^{abs}}{\hbar}\right] = \sigma_0.$$

După cum se observă, expresia formei liniei depinde atît de proprietăţile macroscopice ale sursei şi absorbantului (grosime şi densitate de nuclee), cît şi de proprietăţile lor microscopice (care intervin prin probabilităţile de emisie W_e şi de absorbţie W_a).

Scanned with OKEN Scanner

În vederea determinării expresiei concrete a formei liniei este absolut necesară cunoaşterea expresiilor probabilităţilor gama de emisie şi de absorbţie. Această problemă a fost deja tratată în capitolul III. Făcînd uz de relaţia (3.47), care exprimă probabilitatea W_e de tranziţie a sistemului de la orice I la orice stare F şi lucrînd în reprezentarea Heisenberg definită de relaţia (3.66) şi cu

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{II'} \rho_{II'} \langle I' | \hat{A} | I \rangle, \tag{5.8}$$

se obţine după un calcul cuantic simplu expresia

$$W_e = \frac{1}{\gamma\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i(\omega_{\lambda'}(k) - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|} \langle \hat{H}'(0)\, \hat{H}'(t) \rangle, \tag{5.9}$$

unde

$$\langle \hat{H}(0)\, \hat{H}'(t) \rangle = \sum_{I} \langle I | \hat{\rho} \hat{H}'(0) \hat{H}'(t) | I \rangle. \tag{5.10}$$

Avantajul utilizării funcţiei de corelaţie $\langle \hat{H}'(0)\, \hat{H}'(t) \rangle$ în expresia (5.9) constă în posibilitatea considerării unui hamiltonian $\hat{H}_0(t)$, care depinde de timp în mod explicit; în acest caz, în locul relaţiei (3.66) vom considera

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_0(t)dt} \hat{A}(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_0(t)dt}. \tag{5.11}$$

În continuare vom aduce la o altă formă expresia (5.9), ţinînd cont că forţele nucleare sînt intense şi de distanţă scurtă, iar forţele de reţea sînt slabe şi de lungă distanţă, ceea ce are drept consecinţă faptul că matricea densităţii este produsul a două matrici operatoriale, care depind separat de coordonatele nucleare şi de coordonatele de reţea:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\text{reţea}}\, \hat{\rho}_{\text{nucl}}. \tag{5.12}$$

Mai mult, remarcăm că staţionaritatea sistemului cuantic conduce la faptul că cele două matrice sînt şi diagonale. Ţinînd cont de expresia lui $|I\rangle$ din (3.49) şi de expresia lui $\hat{H}'$ din (3.40), putem scrie (5.10) sub forma

$$\sum_{I} \langle I | \hat{\rho} \hat{H}'(0) \hat{H}'(t) | I \rangle = \sum_{\{n_\alpha^0(q)\}} \langle \ldots n_\alpha^0(q) | \hat{\rho}_{\text{reţea}} e^{-ik'u(0)} \times \tag{5.13}$$

$$\times e^{ik'u(t)} | \ldots n_\alpha^0(q) \ldots \rangle \sum_i \langle \ldots N_\lambda(k) \ldots | \langle I_e i | \hat{\rho}_{\text{nucl}} \hat{H}_1(0)\, \hat{H}_1^*(t) | I_e i \rangle | \ldots N_\lambda(k) \ldots \rangle,$$

unde am ţinut seama că în starea iniţială, ca de altfel şi în starea finală, cîmpul electromagnetic are cîte o singură distribuţie a fotonilor, iar $\hat{H}_1$ este dat de relaţia (3.41). Prin urmare, funcţia de corelaţie a sistemului reprezintă produsul a două funcţii de corelaţie, şi anume una pentru reţea :

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = \sum_{\{n_\alpha^0(q)\}} \langle \dots n_\alpha^0(q) \dots | \hat{\rho}_{\text{retea}} e^{-ik'u(0)} e^{ik'u(t)} | \dots n_\alpha^0(q) \dots \rangle \tag{5.14}$$

$$= \text{Sp} \{ \hat{\rho}_{\text{retea}} e^{-ik'u(0)} e^{ik'u(t)} \},$$

şi alta pentru nucleu :

$$\mathcal{B}^{(em)}(t) = \sum_i \langle \dots N_\lambda(k) \dots | \langle I_e i | \hat{\rho}_{\text{nucl}} \hat{H}_1(0) \hat{H}_1(t) | I_e i \rangle \times \tag{5.15}$$

$$\times | \dots N_\lambda(k) \dots \rangle = \text{Sp} \{ \hat{\rho}_{\text{nucl}} \hat{H}_1(0) \hat{H}_1^*(t) \}.$$

În cazul particular cînd distribuţia fotonilor pe stările de reţea este de tip Gibbs

$$\hat{\rho}_{\text{retea}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}}, \tag{5.16}$$

iar pentru nucleu avem o distribuţie izotropă (avînd în vedere că într-o experienţă Mössbauer măsurătorile se fac numai asupra fotonilor gama participanţi la efect),

$$\hat{\rho}_{\text{nucl}} = \frac{1}{2I_e + 1} \hat{1}, \tag{5.17}$$

unde $\hat{1}$ este matricea-unitate, funcţiile de corelaţie devin

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = \frac{1}{Z} \text{Sp} \{ e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}} e^{-ik'u(0)} e^{ik'u(t)} \}, \tag{5.18}$$

$$\mathcal{B}^{(em)}(t) = \frac{1}{2I_e + 1} \text{Sp} \{ \hat{H}_1(0) \hat{H}_1^*(t) \}. \tag{5.19}$$

Pentru probabilitatea de emisie (5.9) se obţine următoarea formulă :

$$W_e = \frac{1}{\gamma\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \, e^{i(\omega_{\lambda'}(k') - \frac{\gamma}{2\hbar}|t|} \mathcal{A}^{(em)}(t) \, \mathcal{B}^{(em)}(t), \tag{5.20}$$

unde $\mathcal{A}^{(em)}(t)$ şi $\mathcal{B}^{(em)}(t)$ reprezintă funcţiile de corelaţie a reţelei şi respectiv, a nucleului, a căror formă particulară este dată de (5.18) şi (5.19). Expresiile explicite ale funcţiilor de corelaţie se pot deduce dacă se cunoaşte matricea de densitate pentru reţea şi nucleu.

În cazul în care sursa se află în mişcare relativă faţă de un absorbant cu viteza v, atunci, ţinînd cont de invarianţa probabilităţii în raport cu mişcarea (nerelativistă), rezultă că în expresia (5.20) se va modifica numai exponenţiala temporară prin adăugarea la exponent a unui termen de tipul $itvE_0/\hbar c$, obţinînd deci în acest caz

$$W_e = \frac{1}{\gamma\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{it\left(\omega_{\lambda'}(k')+\frac{1}{\hbar}\frac{v}{c}E_0\right)}\mathcal{A}^{(em)}(t)\mathcal{B}^{(em)}(t)\,dt. \tag{5.20'}$$

Din expresia porbabilităţii de emisie putem deduce W_a inversînd energiile şi funcţiile de undă din funcţiile de corelaţie, deci $t \to -t$ şi $I_e \to I_g$, obţinînd

$$W_a = \frac{1}{\gamma\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-it\omega_{\lambda'}(k')-\frac{\gamma}{2\hbar}|t|}\mathcal{A}^{(abs)}(t)\mathcal{B}^{(abs)}(t), \tag{5.21}$$

unde avem

$$\begin{aligned}&\mathcal{A}^{(em)}(t) \xrightarrow[k'\to -k']{} \mathcal{A}^{(abs)}(t),\\ &\mathcal{B}^{(em)}(t) \xrightarrow[\substack{k'\to -k'\\ I_e\to I_g}]{} \mathcal{B}^{(abs)}(-t).\end{aligned} \tag{5.22}$$

În sfîrşit, subliniem că într-o experienţă Mössbauer se pune în evidenţă nu probabilitatea tranziţiei gama, ci secţiunea eficace de emisie, sau de absorbţie, legătura dintre acestea fiind dată de relaţia (1.13).

5.2. PROCESE DE RELAXARE

După cum am văzut în capitolul IV, interacţiunile hiperfine statice sînt descrise de hamiltonieni independenţi de timp. Această aproximaţie nu mai este valabilă în cazul în care cîmpurile interne fluctuează datorită proceselor de relaxare electronică care introduc o interacţiune hiperfină dependentă de timp. Presupunînd că avem un sistem de ioni paramagnetici aflaţi într-o reţea cristalină, în cele ce urmează ne propunem să descriem succint procesele cele mai caracteristice ale relaxării paramagnetice.

Cele mai importante fenomene de relaxare se referă la transferul energiei de la un sistem de spini la modurile de vibraţie ale reţelei, proces numit relaxare spin-reţea cu un timp caracteristic T_1, sau între membrii individuali ai sistemului de spini, proces numit relaxare spin-spin, care stabileşte o condiţie de echilibru în acest sistem cu un timp caracteristic T_2.

Scanned with OKEN Scanner

În fiecare dintre aceste cazuri este implicat adesea un cîmp magnetic extern. Experienţele Mössbauer sînt efectuate de obicei în absenţa unui asemenea cîmp, de aceea în cele ce urmează vom considera că sistemul de spini este reprezentat de totalitatea nivelelor energetice ale ionilor în cîmpul cristalin (perturbat de cîmpurile locale), deşi nivelele ionice pot să nu corespundă nivelelor Zeeman din cazul cîmpului magnetic extern. Să considerăm cele mai importante mecanisme de relaxare electronică.

1. *Relaxarea spin-reţea.* Timpul mediu dintre tranziţiile electronice şi de creare sau de anihilare simultană a fononilor reţelei se notează cu T_1. Parametrul T_1 poate fi exprimat în funcţie de probabilitatea de tranziţie calculată cu ajutorul teoriei perturbaţiilor dependente de timp, utilizînd un hamiltonian $\hat{H}_{0r}$ care cuplează reţeaua şi sistemul de spini [1]. În funcţie de ordinul lui $\hat{H}_{0r}$, în aproximaţia perturbaţiilor dependente de timp, există două tipuri generale de procese de relaxare, redate în figura 5.1.

Procesul direct (fig. 5.1*a*) implică o tranziţie de la starea $|S_B\rangle$ la $|S_A\rangle$ a sistemului de spini cu crearea simultană a unui fonon al reţelei de energie $\hbar\omega = E_B - E_A$. Procesul indirect, de ordinul doi, implică trei

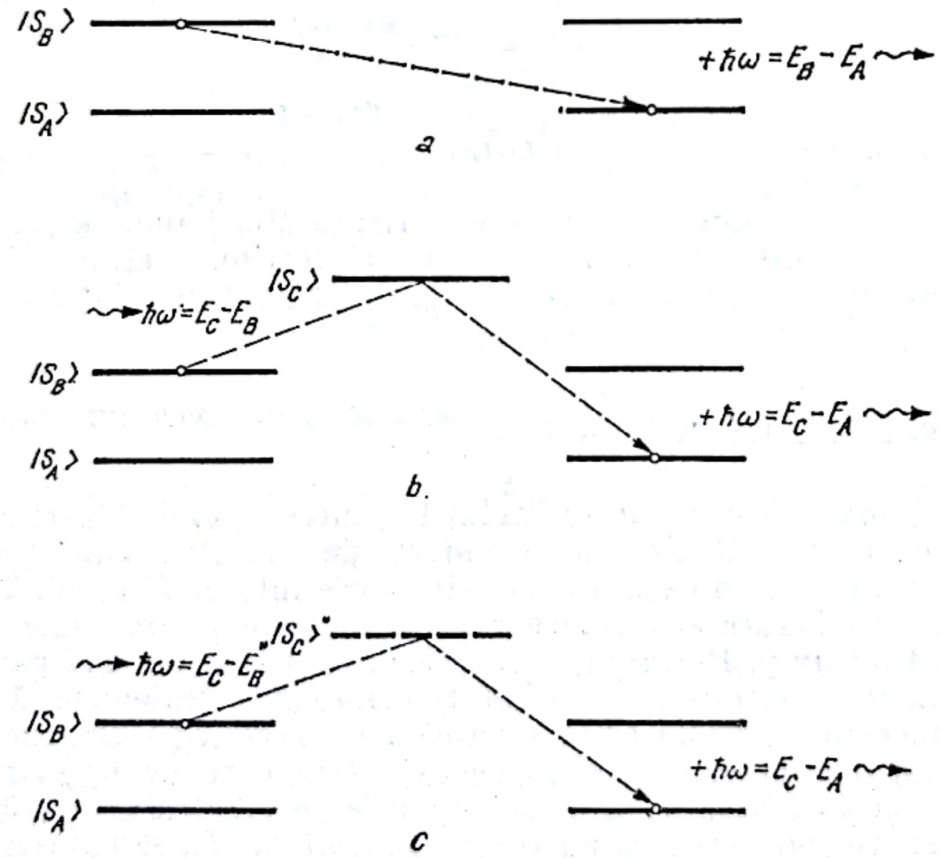


Fig. 5.1. — Schema proceselor tipice de relaxare. *a* — proces direct, *b* — proces indirect (Orbach), *c* — proces indirect (Raman).

Scanned with OKEN Scanner

sau mai multe nivele de spin şi doi sau mai mulţi fononi, corespunzînd unei împrăştieri inelastice a fononilor. În acest proces are loc o tranziţie de la $|S_C\rangle$ la $|S_A\rangle$, cu anihilarea unui fonon de energie $E_C - E_A$. Cînd starea $|S_C\rangle$ este o stare proprie bine definită, relaxarea este numită proces Orbach (fig. 5.1*b*), iar cînd $|S_C\rangle$ este o stare virtuală, adică întregul spectru al fononilor este accesibil pentru procesul de împrăştiere, relaxarea este numită proces Raman (fig. 5.1*c*).

Mecanismele de relaxare spin-reţea au fost descrise pentru prima dată de Waller [2], care a luat în considerare apariţia unui cîmp magnetic fluctuant datorită oscilaţiilor termice ale ionilor reţelei cristaline, apoi de Krönig [3] şi de Van Vleck [4], care a ţinut cont de influenţa fluctuaţiilor cîmpului electric datorat oscilaţiilor reţelei prin intermediul cuplajului spin-orbită.

2. *Relaxarea spin-spin.* Efectul interacţiunii magnetice dipol-dipol sau al interacţiunii de schimb între doi spini este echivalent cu efectul produs asupra spinilor de un cîmp magnetic variabil. Dacă un dublet este despicat de un cîmp local, interacţiunea spin-spin poate conduce la o relaxare directă într-un mod analog relaxării spin-reţea. Omologul fononului care asigură conservarea energiei este, desigur, în acest caz un salt de spin învecinat. Pentru procesul direct se cere $\langle + | S_+ | - \rangle \neq 0$ pentru un dublet $| \pm \rangle$, relaxarea indirectă fiind importantă în special cînd $\langle + | S_+ | - \rangle = 0$.

În sistemele unde sînt prezente mai mult de un tip de spini sau mai multe nivele energetice, poate apărea aşa-numita relaxare „încrucişată" (*cross-relaxation*) [5]. Cel mai simplu caz de asemenea comportare implică două tipuri de spin diferite: unul avînd relaxare rapidă (spin-spin sau spin-reţea), celălalt avînd relaxare mult mai lentă [1].

Ceea ce este esenţial pentru discuţia noastră este faptul că fenomenele de relaxare au ca efect apariţia unor cîmpuri hiperfine variabile la nucleu, ceea ce implică utilizarea unui hamiltonian dependent de timp. Se impune deci o analiză a influenţei cîmpurilor hiperfine fluctuante asupra structurii spectrelor Mössbauer.

5.3. INFLUENŢA CÎMPURILOR HIPERFINE FLUCTUANTE ASUPRA STRUCTURII SPECTRELOR MÖSSBAUER

În acest paragraf ne propunem să deducem expresiile probabilităţilor gama pentru nuclee Mössbauer rigidizate în reţea (funcţia de corelaţie a reţelei este deci aproximativ o constantă) şi asupra cărora acţionează cîmpuri hiperfine fluctuante, create în urma proceselor de relaxare ale stărilor electronice. Cu alte cuvinte, prin intermediul funcţiei de corelaţie nucleară vom pune în evidenţă influenţa cîmpurilor hiperfine fluctuante asupra structurii spectrului (liniei) Mössbauer.

Scanned with OKEN Scanner

În acest scop vom discuta aspectele fizice ale punerii problemei vom utiliza un mod de tratare în care se consideră natura întîmplătoare a cîmpurilor care acţionează asupra nucleului emiţător. Acest mod de tratare reprezintă teoria stocastică a proceselor de relaxare. Menţionăm că problema structurii spectrului pentru cazul cîmpurilor hiperfine statice la nucleu a fost considerată în capitolul III al acestei lucrări, constituind în mod formal un caz-limită al cîmpurilor hiperfine fluctuante.

După cum am văzut în § 5.1, pentru un nucleu emiţător aflat într-o reţea cristalină probabilitatea de emisie gam a este dată de formula (5.20), unde $\mathcal{B}^{(em)}(t)$ conţine expresia interacţiunilor dintre nucleu şi cîmpurile hiperfine statice sau fluctuante în timp conform relaţiei (5.19), pe care, pentru a pune în evidenţă operatorul $\hat{H}_{\text{nucl}}$, o retranscriem sub forma

$$\mathcal{B}^{(em)}(t) = \frac{1}{2I_e+1} \operatorname{Sp}\{\hat{H}_1(0)\, e^{\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{nucl}}\, dt'}\, \hat{H}_1^*(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{nucl}}\, dt'}\} \tag{5.23}$$

Reamintim că funcţia de corelaţie a reţelei $\mathcal{A}^{(em)}(t)$ dată de formula (3.67), în cazul cînd nucleul este legat rigid în reţea ($E_R \ll \hbar\omega_D$), are forma

$$\mathcal{A}^{(em)}(t) = \frac{1}{Z} \operatorname{Sp}\{e^{-\frac{\hat{H}_{\text{reţea}}}{kT}}\, e^{-ik'u(0)}\, e^{ik'u(t)}\} \cong e^{-2\varrho}. \tag{5.24}$$

În cazul existenţei cîmpurilor hiperfine, acestea au ca efect despicarea nivelelor nucleare şi inducerea de tranziţii între subnivele, după cum cîmpurile sînt statice, respectiv variabile în timp. Primele lucrări care au luat în considerare influenţa cîmpurilor hiperfine fluctuante asupra funcţiei de corelaţie nucleară, cercetînd efectul perturbaţiilor dependente de timp asupra corelaţiei unghiulare (γ, γ) sînt cele ale lui Abragam şi Pound [6], Afanasev şi Kagan [7] şi Bradford şi Marshall [8]. Studiile lui Van der Woude şi Dekker [9] au arătat că despicările într-un spectru Mössbauer se datoresc nu numai unor cîmpuri hiperfine statice, ci în anumite condiţii se pot datora şi cîmpurilor hiperfine fluctuante în timp, atrăgînd astfel atenţia asupra influenţei cîmpurilor hiperfine fluctuante şi în structura spectrelor Mössbauer. Blume [10], considerînd teoria structurii hiperfine în prezenţa fluctuaţiilor electronice dependente de timp, a dedus o expresie aplicabilă pentru forma liniei Mössbauer, corelaţii unghiulare, rezonanţă magnetică nucleară şi rezonanţă în nuclee orientate. Dacă din punctul de vedere al fizicianului nuclearist perturbaţiile dependente de timp sînt considerate de obicei ca factori care deranjează, făcînd dificilă extragerea datelor nucleare din rezultatele experimentale, fizicienii solidişti, presupunînd cunoscuţi parametrii nucleari, interpretează rezultatele experimentale pentru a obţine informaţiile maxime cu privire la factorii care perturbă forma liniei sau corelaţia.

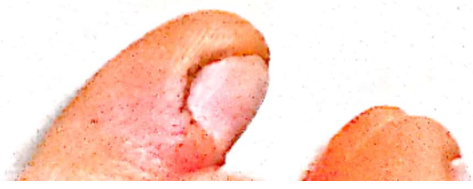
Scanned with OKEN Scanner

Problema centrală în teoria formei liniei Mössbauer este de a evalua funcţiile de corelaţie care intervin în (5.20) şi (5.21). Aceasta este o problemă de mai multe corpuri care implică toate gradele de libertate ale solidului în care se găseşte nucleul, fiind dificil de a găsi o soluţie exactă. Pînă astăzi s-au considerat două moduri de rezolvare. Un prim procedeu dezvoltat în lucrările amintite [6]—[8] consideră hamiltonianul corect al sistemului, incluzînd interacţiunea dintre spinii electronici, interacţiunea hiperfină dintre nucleu şi electroni, interacţiunea dintre spini şi vibraţiile reţelei etc. Interacţiunea dintre spinul ionului în care se află localizat nucleul şi celelalte grade de libertate ale solidului dă naştere la cîmpuri hiperfine fluctuante. Folosind tehnica perturbaţiilor dependente de timp şi ţinînd cont de aceste interacţiuni, se pot deduce expresii aproximative pentru forma liniei. Aceste expresii sînt de obicei valabile numai pentru fluctuaţii foarte lente sau foarte rapide.

Un al doilea mod de abordare, mult mai simplu, este de a considera că vecinătatea nucleului produce un cîmp de forţe la nucleu care depinde explicit de timp. Întrucît vecinătatea nucleului constituie un sistem foarte mare, care poate fi considerat ca o „baie termică", este posibil a se considera cazul în care hamiltonianul este o funcţie întîmplătoare de timp. Astfel de modele au fost folosite de către Anderson şi Weiss [11] şi Kubo [12] în cazul rezonanţei magnetice. Avantajul acestui mod de rezolvare constă în posibilitatea de a găsi soluţia pentru orice viteză de fluctuaţie a cîmpului hiperfin la nucleu, regăsindu-se la limită şi rezultatele primului procedeu. În cele ce urmează ne vom referi la acest mod de rezolvare, întrucît o serie de efecte interesante asupra formei liniei apar tocmai la viteze intermediare de fluctuaţie.

În vederea utilizării formalismului matematic cel mai adecvat, vom face pe scurt o descriere fizică a emisiei gama în prezenţa unor cîmpuri hiperfine fluctuante la nucleul emiţător, redînd descrierea simplă făcută de Blume [10]. Dacă nucleul emiţător aparţine unui ion cu spinul 1/2 şi $g_\perp = 0$, atunci cînd ionul este pe nivelul $+1/2$ el produce un cîmp magnetic h în direcţia $+z$, iar cînd este pe nivelul $-1/2$ produce un cîmp $-h$ de-a lungul axei z. Datorită interacţiunilor dintre spinul electronic şi vecinătatea sa, ionul execută tranziţii între nivelele $+1/2$ şi $-1/2$ şi, ca urmare, nucleul vede un cîmp magnetic care variază în timp, sărind între valorile $+h$ şi $-h$ de-a lungul axei z. Forma liniei depinde de viteza de salt dintre aceste două valori, care este funcţie, la rîndul său, de temperatură, de concentraţia spinilor sau de alţi factori.

Să analizăm două cazuri limită : unul în care viteza de salt este foarte mică şi al doilea cînd viteza de salt a ionilor este foarte rapidă. În primul caz, să presupunem că nucleul în starea excitată se găseşte situat într-un cîmp magnetic, de exemplu $+h$. In decursul precesării momentului magnetic în jurul acestui cîmp, întrucît viteza de salt este mică, se emite un foton înainte de a se produce schimbarea direcţiei cîmpului magnetic de la valoarea $+h$ la $-h$. Aceasta este tocmai situaţia care are loc într-un



Scanned with OKEN Scanner

cîmp magnetic static $+h$, astfel încît ne aşteptăm ca forma liniei să aibă aspectul din cazul aplicării unui cîmp magnetic static $+h$.

În cel de-al doilea caz, în care viteza de salt este rapidă, momentul magnetic nu-şi poate termina precesia în jurul cîmpului $+h$, întrucît ionul a efectuat tranziţia la starea $-1/2$, nucleul găsindu-se situat în cîmpul $-h$. Acum momentul magnetic va precesa în sens opus pentru un timp scurt, cînd va avea loc o nouă tranziţie ionică. Prin urmare, situaţia este aceeaşi cu cea în care cîmpul magnetic ar fi absent, iar spectrul va consta dintr-o singură linie nedespicată.

Avînd în vedere consideraţiile de mai sus, hamiltonianul nuclear care conţine cîmpuri hiperfine fluctuante se poate scrie sub forma

$$\hat{H}_{\text{nucl}} = \hat{\mathcal{H}} + \sum_k \hat{V}_k f_k(t), \tag{5.25}$$

unde $\hat{\mathcal{H}}$ este hamiltonianul nuclear neperturbat, funcţiile sale proprii fiind nucleare pure cu valorile proprii corespunzătoare

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} \mid I_g, m_g > &= E(I_g) \mid I_g, m_g >, \\ \hat{\mathcal{H}} \mid I_e, m_e > &= E(I_e) \mid I_e, m_e >, \end{aligned} \tag{5.26}$$

$\hat{V}_k$ sînt operatori ce depind de cîmpurile fluctuante, iar $f_k(t)$ funcţii care pot să depindă de valorile unei singure funcţii aleatorii $f(t)$ [13].

Pentru calculele următoare este utilă şi expresia echivalentă cu (5.25)

$$\hat{H}_{\text{nucl}} = \hat{\mathcal{H}} + \sum_k \hat{V}_k \tilde{F}_k, \tag{5.25'}$$

unde $\tilde{F}_k$ este o matrice diagonală ale cărei elemente sînt valorile luate de funcţia $f_k(t)$.

Pe baza descrierii fizice anterioare rezultă că probabilitatea de emisie gama se poate obţine mediind expresia pentru W_e (5.20) în raport cu valorile funcţiilor $f_k(t)$, ţinînd cont şi de (5.24), adică

$$W_e = \frac{1}{\gamma\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i(\omega_{\lambda'}(k) - \frac{\Gamma}{2\hbar}|t| - 2g} (\mathcal{B}^{(em)}(t))_{av}. \tag{5.27}$$

Problema centrală revine la determinarea mediei funcţiei de corelaţie nucleară după toate valorile întîmplătoare ale cîmpurilor adică, găsirea valorii expresiei

$$(\mathcal{B}^{(em)}(t))_{av} = \frac{1}{2I_e+1} (\text{Sp}\{\hat{H}_1(0)\, e^{\frac{1}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{nucl}}\, dt'} \hat{H}_1^*(0)\, e^{-\frac{1}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{nucl}}\, dt'}\})_{av}, \tag{5.28}$$

unde paranteza $(\ldots)_{av}$ denotă medierea în raport cu proprietăţile stocastice ale hamiltonianului $\hat{H}_{\text{nucl}}$ al sistemului. Vom ţine cont în (5.28) de definiţia operatorului Liouville sub forma [12]

$$e^{\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{nucl}}\,dt'}\,\hat{H}_1^*(0)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}_{\text{nucl}}\,dt'} = e^{\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}^{\times}_{\text{nucl}}}\hat{H}_1^*(0), \tag{5.29}$$

astfel încît problema se reduce la determinarea expresiei

$$(\mathcal{B}^{(em)}(t))_{av} = \frac{1}{2I_e+1}\left(\text{Sp}\,\{\hat{H}_1(0)\,e^{\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}^{\times}_{\text{nucl}}\,dt'}\,\hat{H}_1^*(0)\}\right)_{av}. \tag{5.30}$$

Motivul introducerii operatorului Liouville rezidă în facilitarea manipulării mediilor statistice, ceea ce uşurează mult calculele.

Pentru a obţine expresia generală a probabilităţii de emisie gama în cazul modelului stocastic ales, vom presupune în plus că modelul considerat reprezintă un proces stocastic staţionar de tip markovian. Aceasta înseamnă că probabilitatea ca funcţia $f(t)$ să ia valoarea b la momentul $t + \Delta t$ dacă valoarea sa la momentul t era a îndeplineşte următoarele condiţii :

a) nu depinde de valorile pe care le are la momente care precedă momentul t;

b) depinde numai de diferenţa Δt între cele două momente considerate şi de valoarea sa la momentul t. Prin urmare, probabilitatea se poate scrie sub forma $P(a\,|\,b,\,\Delta t)$. Din definiţia dată, pentru valori Δt mici, considerînd pentru fixarea ideilor că funcţia stocastică ia numai valori discrete, rezultă

$$P(a\,|\,b,\,\Delta t) = \delta_{ab} + \Omega(a,\,b)\,\Delta t. \tag{5.31}$$

Ţinînd cont de relaţia

$$\sum_b P(a\,|\,b,\,\Delta t) = 1, \tag{5.32}$$

găsim

$$\sum_b \Omega(a,\,b) = 0, \tag{5.33}$$

unde $\Omega(a,\,b)$ este o viteză de salt a funcţiei $f(t)$ de la valoarea a la valoarea b, a cărei semnificaţie fizică este legată de cauzele fluctuaţiei cîmpurilor hiperfine la nucleu (procesele de relaxare). Prin urmare, toate informaţiile fizice în legătură cu procesele de relaxare sînt conţinute în $\Omega(a,\,b)$.

Scanned with OKEN Scanner

Problema pe care trebuie deci s-o rezolvăm constă în determinarea mediei stocastice a funcţiei de corelaţie nucleară, adică determinarea funcţiei de relaxare a sistemului, după care urmează obţinerea expresiei generale a probabilităţii de emisie gama. Ţinînd cont de expresia (5.30) a funcţiei de corelaţie nucleară, a determina funcţia de relaxare a sistemului înseamnă a calcula media statistică a expresiei

$$\exp \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int_0^t \hat{H}^{\times}_{\mathrm{nucl}} \, \mathrm{d}t'. \tag{5.34}$$

În vederea medierii stocastice a expresiei (5.34) vom aplica formalismul elegant utilizat de Abragam [14]. În acest scop vom împărţi intervalul de timp $(0, t)$ în n părţi egale $\Delta t = t/n$, funcţia $f(t)$ luînd valorile $a, b, c, \ldots$ la momentele $t_1 = \Delta t$, $t_2 = 2\Delta t, \ldots$, $t_n = n\Delta t = t$. Notînd cu $\hat{H}_{\mathrm{nucl}}(a)$, $\hat{H}_{\mathrm{nucl}}(b), \ldots$ valorile întîmplătoare luate de hamiltonianul nuclear, expresia (5.34) devine

$$\exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} [\hat{H}_{\mathrm{nucl}}(a) + \hat{H}_{\mathrm{nucl}}(b) + \ldots] \Delta t \right\}, \tag{5.35}$$

cu probabilitatea

$$P(at_1 ; bt_2 ; ct_3 ; \ldots) = P(0) \, P(at_1 \mid bt_2) \, P(bt_2 \mid ct_3) \ldots \tag{5.36}$$

Media stocastică a expresiei (5.35) va reprezenta deci o însumare după toate valorile posibile ale funcţiilor $f(t)$ la timpii $t_1, t_2, \ldots, t_n$ cu probabilităţile (5.36)

$$\left(\exp \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int_0^t \hat{H}^{\times}_{\mathrm{nucl}} \, \mathrm{d}t' \right)_{av} = \tag{5.37}$$

$$= \sum_{a, b, \ldots} P(at_1 ; bt_2, \ldots) \exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} [\hat{H}_{\mathrm{nucl}}(a) + \hat{H}_{\mathrm{nucl}}(b) + \ldots] \Delta t \right\}.$$

Notînd cu $\Phi_c(t)$ suma tuturor termenilor în (5.37) pentru care la momentul t funcţia $f(t)$ are valoarea c, se obţine pentru funcţia de relaxare a sistemului

$$\Phi(t) = \left(\exp \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int_0^t \hat{H}^{\times}_{\mathrm{nucl}} \, \mathrm{d}t' \right) = \sum_c \Phi_c(t), \tag{5.38}$$

suma efectuîndu-se în raport cu toate valorile posibile ale sistemului. Pentru a deduce ecuaţia satisfăcută de funcţiile $\Phi_c(t)$, considerăm că la momentul $t + \Delta t$ funcţia f ia valoarea b. Pe baza relaţiei (5.36), suma tuturor

termenilor pentru care la momentul $t + \Delta t$ funcţia $f(t)$ are valoarea b este

$$\Phi_b(t + \Delta t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{nucl}(b)\Delta t} \sum_c \Phi_c(t)\, P(c \mid b,\ \Delta t). \tag{5.39}$$

Presupunînd Δt foarte mic şi folosind relaţia (5.31), obţinem în aproximaţia de ordinul întîi în raport cu Δt următoarea ecuaţie diferenţială satisfăcută de funcţiile $\Phi_b(t)$:

$$\frac{d\Phi_b(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar}\hat{H}_{nucl}(b)\,\Phi_b(t) + \sum_c \Omega(c,\ b)\,\Phi_c(t). \tag{5.40}$$

Să definim în spaţiul cu n dimensiuni (unde n este numărul de valori posibile distincte ale lui c) o matrice-linie avînd componentele Φ_b, iar pentru $\Omega(c, b)$ o matrice pătratică în care elementul de pe linia c şi coloana b este tocmai $\Phi(c, b)$; atunci ecuaţia de mai sus se transcrie matricial astfel :

$$\frac{d\tilde{\Phi}}{dt} = \tilde{\Phi}\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{\hat{H}}_{nucl} + \tilde{\Omega}\right], \tag{5.41}$$

unde $\tilde{\hat{H}}_{nucl}$ reprezintă o matrice-diagonală formată din valorile $\hat{H}_{nucl}(b)$. Prin integrarea relaţiei (5.41) se obţine

$$\tilde{\Phi}(t) = \tilde{\Phi}(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\tilde{\hat{H}}_{nucl} + \tilde{\Omega}\right)t, \tag{5.42}$$

unde $\tilde{\Phi}(0)$ este probabilitatea apriorică a valorilor b ale funcţiei $f(t)$. Ţinînd cont de relaţiile (5.42) şi (5.28), se obţine pentru probabilitatea de emisie gama (5.27) următoarea expresie generală :

$$W_e = \frac{2}{(2I_e + 1)\,\gamma\hbar}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty dt\, e^{it\omega_{\lambda'}(k') - \frac{\gamma}{2\hbar}t - 2\sigma}\,\mathrm{Sp}\{\hat{H}_1(0)\,\tilde{\Phi}(t)\,\tilde{1}\,\hat{H}_1^*(0)\}. \tag{5.43}$$

unde $\tilde{1}$ este o matrice-coloană cu toate elementele-unitate. Introducînd notaţia

$$p = -i\left[\omega_{\lambda'}(k') - \frac{1}{\hbar}(E_{(I_e)} - E_{(I_g)})\right] + \frac{\gamma}{2\hbar} \tag{5.44}$$

şi integrînd ecuaţia (5.43), se obţine

$$W_e = \frac{2e^{-2\sigma}}{(2I_e + 1)\,\gamma\hbar}\,\mathrm{Re}\left(\mathrm{Sp}\left\{\hat{H}_1(0)\,\tilde{\Phi}(0)\left[p\tilde{1} - \tilde{\Omega} - \right.\right.\right. \tag{5.45}$$

$$\left.\left.\left. - \frac{i}{\hbar}\sum_k \hat{V}_k^{\times}\tilde{F}_k\right]^{-1}\tilde{1}\,\hat{H}_1^*(0)\right\}\right),$$

unde $\tilde{I}$ este matricea-unitate. Această expresie se poate scrie mai explicit dacă folosim relaţiile (5.8), (5.38) şi dacă observăm că avem de definit elementele de matrice ale operatorilor Liouville $\hat{V}_k^{\times}$ sub forma

$$(5.46)\quad W_e = \frac{2\,e^{-2\varrho}}{(2I_e+1)\,\gamma\hbar}\,\mathrm{Re}\sum_{ij}\sum_{i'j'}\sum_{ba} <I_e\,i|\hat{H}_1(0)|\,I_\varrho\,j>\,P(b)\,\times$$

$$\times <I_\varrho j I_e i b\left|\left[p\tilde{I}-\tilde{\Omega}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_k \hat{V}_k^{\times}\tilde{F}_k\right]^{-1}\right| I_\varrho j' I_e i' a> \times$$

$$\times <I_\varrho j'|\hat{H}_1^{*}(0)|I_e i'>.$$

Din relaţia (5.46) se observă că matricea care trebuie inversată este numerotată prin trei indici : doi indici cuantici, care corespund stărilor excitată şi fundamentală ale emiţătorului, şi un indice stocastic, care corespunde valorilor posibile a lui $f(t)$. Dimensiunea acestei matrice este $[(2I_e+1)\,(2I_\varrho+1)\,n]$, unde n este numărul valorilor posibile a lui $f(t)$, elementele sale fiind

$$(5.47)\quad <I_\varrho j, I_e i b\left|\left[p\tilde{I}-\tilde{\Omega}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_k \hat{V}_k^{\times}\tilde{F}_k\right]^{-1}\right| I_\varrho j' I_e i' a> =$$

$$= p\delta_{ii'}\cdot\delta_{jj'}\,\delta_{ab} - <a|\tilde{\Omega}|a>\delta_{jj'}\,\delta_{ii'} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_k <I_\varrho j, I_e i|\hat{V}_k^{\times}|I_\varrho j' I_e i'>\times$$

$$\times <b|\tilde{F}_k|a>.$$

Inversarea matricei poate fi făcută numeric cu ajutorul unui computer, dar, ţinînd cont de anumite proprietăţi de simetrie, dimensiunea sa maximă poare fi redusă.

Dacă hamiltonianul nuclear comută la diferite momente de timp, funcţiile proprii ale sistemului sînt $|Im>$, deci $V_k^{\times}$ este diagonalizat în sistemul acestor funcţii, consecinţa fiind imposibilitatea de a apărea tranziţii între subnivelele $\hat{H}_{\mathrm{nucl}}$. Efectul cîmpurilor fluctuante revine la a modifica în timp frecvenţele de emisie gama. Acest caz reprezintă cazul proceselor adiabatice, tratat teoretic prima dată de Kubo şi Anderson [11], [12]. În acest caz, în care hamiltonianul comută cu el însuşi la diferite momente de timp, aspectele cuantice şi cele stocastice se separă. Elementul de matrice din (5.46) devine

$$(5.48)\quad <I_e\,m_e\,I_\varrho\,m_\varrho\,b\left|\left[p\tilde{I}-\tilde{\Omega}-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sum_k \hat{V}_k^{\times}\tilde{F}_k\right]^{-1}\right| I_e\,m_e'\,I_\varrho\,m_\varrho'\,a> =$$

$$= <b\left|p\tilde{I}-\tilde{\Omega}-\mathrm{i}\sum_k \delta_k\tilde{F}_k\right|^{-1}a>\,\delta_{m_e m_e'}\,\delta_{m_\varrho m_\varrho'},$$

Scanned with OKEN Scanner

iar probabilitatea de emisie devine

$$W_e = \frac{2\,e^{-2\varrho}}{(2I_e+1)\,\gamma\hbar}\,\mathrm{Re}\sum_{m_g m_e} |<I_g\,m_g|\,\hat{H}_1^*(0)\,|I_e\,m_e>|^2 \times \tag{5.49}$$

$$\times \sum_{a,b} P(b)<b|\,[p\tilde{I}-\tilde{\Omega}-\sum_k \delta_k \tilde{F}_k]^{-1}\,|a>,$$

unde δ_k este valoarea proprie a lui $\hat{V}_k^{\times}$ în unităţi $\hbar$. După cum rezultă din (5.47), problema inversării matricei de $[(2I_e+1)\,(2I_g+1)\,n]^2$ elemente s-a redus în aceste condiţii la inversarea unei matrice de n^2 elemente.

Un al doilea caz, cînd hamiltonianul nuclear la diferite momente nu comută cu el însuşi, operatorii $\hat{V}_k^{\times}$ vor induce tranziţii între subnivelele $\hat{H}_{\mathrm{nucl}}$, deci efectul cîmpurilor fluctuante va fi atît de a varia în timp frecvenţele de emisie gama, cît şi de a induce tranziţii suplimentare. Acesta este cazul proceselor neadiabatice în care aspectele cuantice şi cele stocastice nu mai pot fi separate, fiind necesară inversarea matricei cu $[(2I_e+1)\,(2I_g+1)\,n]^2$ elemente.

5.3.1. EXEMPLE DE APLICARE A TEORIEI STOCASTICE

5.3.1.1. Vom ilustra consideraţiile anterioare ale teoriei stocastice pe cîteva exemple mai semnificative. În toate aceste exemple presupunem că salturile funcţiei $f(t)$ între valorile sale sînt egal probabile, iar probabilităţile apriorice pentru orice valori ale lui $f(t)$ sînt egale. Pentru simplitate ne limităm numai la cazul $n = 2$.

a) *Determinarea probabilităţii de emisie gama a unui nucleu supus acţiunii unui cîmp magnetic care fluctuează între două valori.* Hamiltonianul poate fi scris în acest caz sub forma

$$\hat{H}_{\mathrm{nucl}}(t) = \hat{\mathcal{H}} + \hat{V}_1 f_1(t), \tag{5.50}$$

unde

$$\hat{V}_1 = \mu g_I \hbar I_z H\,; \quad f_1(t) = \pm 1 \to \tilde{F}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{5.51}$$

Din expresia operatorului $\hat{V}_1$ rezultă că avem de-a face cu procese adiabatice, fiind deci necesară inversarea unei matrice cu patru elemente:

a \ b	1	-1
1	$p + i\delta_1 + \Omega$	$-\Omega$
-1	$-\Omega$	$p - i\delta_1 + \Omega$

unde $\Omega(1, 1) = \Omega(-1, -1) = -\Omega(1, -1) = -\Omega(-1, 1)$ (cazul paramagnetic) şi

$$\delta_1 = -\mu(g_e m_e - g_g m_g) H. \tag{5.52}$$

Rezultatul medierii stocastice, considerînd $P(1) = P(-1) = \frac{1}{2}$, va fi

$$\frac{1}{2}\sum_{a,b=\pm 1} <b|[p\tilde{I} - \tilde{\Omega} - i\delta_1 \tilde{F}_1]^{-1}|a> = \frac{p + 2\Omega}{p^2 + 2\Omega p + \delta_1^2}, \tag{5.53}$$

iar pentru probabilitatea de emisie, conform relaţiei (5.49), se obţine

$$W_e = \frac{2e^{-2\sigma}}{\gamma\hbar(2I_e + 1)} \mathrm{Re} \sum_{m_e m_g} |<I_g m_g|\hat{H}_1^*(0)|I_e m_e>|^2 \frac{p + 2\Omega}{p^2 + 2\Omega p + \delta_1^2}. \tag{5.54}$$

Ţinînd cont de identitatea

$$\frac{p + 2\Omega}{p^2 + 2\Omega p + \delta_1^2} \equiv \frac{1}{2}\left[\frac{[1 - \Omega/(\Omega^2 - \delta_1^2)^{1/2}}{p + \Omega + (\Omega^2 - \delta_1^2)^{1/2}} + \frac{1 + \Omega/(\Omega^2 - \delta_1^2)^{1/2}}{p + \Omega - (\Omega^2 - \delta_1^2)^{1/2}}\right],$$

remarcăm că pentru procesele stocastice staţionare parametrul relevant este $(\Omega^2 - \delta_1^2)$, nu timpul de viaţă al nucleului, el determinînd numai lărgimea nivelelor individuale. De fapt natura despicării Zeeman dintr-un spectru Mössbauer este determinată de timpul Zeeman de precesie $\tau_z \sim 1/\delta_1$, care ne indică dacă nucleul „vede" sau nu un cîmp magnetic, de aceea este necesar să se compare Ω cu δ_1 pentru a explica unele modificări ale spectrului. Există, totuşi, şi situaţii cînd timpul de viaţă nuclear devine un parametru esenţial, cazul în care avem de-a face cu procese stocastice nestaţionare, ca, de exemplu, transferul $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, pe care însă nu le considerăm aici [10].

Scanned with OKEN Scanner

Facem observaţia că probabilitatea de emisie (5.53) este valabilă pentru orice valori ale vitezei de salt Ω. Să considerăm următoarele cazuri particulare.

1) $\Omega \ll \delta_1$, adică viteză de salt mică cîmpul magnetic sărind de la o valoare la altă valoare într-un interval de timp mult mai mare decît timpul necesar de precesie completă a spinului nuclear în jurul direcţiei cîmpului magnetic fluctuant. Prin urmare, spinul nuclear precesează complet în jurul unui cîmp care corespunde unei stări ionice date înainte ca ionul să-şi schimbe starea. Totul se petrece ca şi cum nucleul „vede" un cîmp magnetic dat. Deci o parte din nuclee vor „vedea" în timpul emisiei gama *o valoare* a cîmpului magnetic, altă parte vor „vedea" *cealaltă valoare* şi, în consecinţă, spectrul Mössbauer va conţine două despicări Zeeman pentru cele două valori ale cîmpului, pe care nu le vom putea decela. Ţinînd cont că relaţia (5.53) revine în acest caz la

$$\frac{1}{2}\sum_{a,b} <b|[p\tilde{I} - \tilde{\Omega} - i\delta_1 \tilde{F}_1]^{-1}|a> \cong \frac{1}{2}\left[\frac{1}{p+\Omega+i\delta_1} + \frac{1}{p+\Omega-i\delta_1}\right], \tag{5.55}$$

probabilitatea de emisie gama se va scrie sub forma

$$W_e \cong \frac{e^{-2\sigma}}{(2I_e+1)\hbar}\,\frac{(\gamma+2\Omega)}{\gamma}\sum_{m_e m_g}\frac{|<I_g m_g|\hat{H}_1^*(0)|I_e m_e>|^2}{(\varepsilon_1 \pm \hbar\delta_1)^2 + \frac{1}{4}(\gamma+2\Omega)^2}, \tag{5.56}$$

unde

$$\varepsilon_1 = \hbar\omega_{\lambda'}(k') - (E_{I_e} - E_{I_g}), \tag{5.57}$$

adică reprezintă o sumă de lorentziene centrate pe valoarea $E_0 \pm \pm \delta_1(m_e m_g)$, de lărgime $\gamma + 2\Omega$.

2) $\Omega \sim \delta_1$, adică viteza de salt este intermediară, cînd cîmpul magnetic sare de la o valoare la alta într-un interval de timp aproximativ egal cu timpul de precesie a spinului nuclear în jurul cîmpului magnetic. În acest caz este valabilă expresia (5.53) a probabilităţii de emisie. Cînd $\Omega \leqslant \delta_1(m_e m_g)$ pentru orice m_e, m_g, spectrul Mössbauer va conţine toate liniile despicării Zeeman, dar lărgite şi de efect mai mic, intensitatea relativă a liniilor fiind aceeaşi. Cînd pentru anumite valori m_e', m_g'; $\Omega \geqslant \geqslant \delta_1(m_e' m_g')$ spectrul Mössbauer va conţine, pe lîngă liniile despicărilor Zeeman cu $|\delta_1(m_e m_g)| > |\delta_1(m_e' m_g')|$, şi o linie suplimentară, provenită din colapsarea (căderea către centrul lor de „greutate") a liniilor cu $\delta_1 \leqslant |\delta_1(m_e' m_g')|$.

Scanned with OKEN Scanner

3. $\Omega \gg \delta_1$, adică viteză de salt mare cînd cîmpul magnetic sare de la o valoare la alta într-un interval de timp mult mai mic decît timpul necesar de precesie completă a spinului nuclear în jurul direcţiei cîmpului magnetic fluctuant. În acest caz, spinul nuclear nu are timp să se rotească complet în jurul cîmpului $+ h$, deoarece ionul trece în altă stare, rotindu-se în sens invers în jurul cîmpului $- h$. Nucleul vede deci un cîmp mediat în timp, care în cazul nostru este zero. Ca urmare, spectrul Mössbauer va conţine o singură linie de emisie cu energia $E_0 = E_{(I_e)} - E_{(I_g)}$, de lărgime γ. Medierea stocastică (5.52) dă valoarea $\cong \frac{1}{p}$, iar pentru probabilitatea de emisie se obţine

$$W_e \cong \frac{e^{-2\sigma}}{\hbar(2I_e+1)} \frac{1}{\varepsilon_1^2 + \gamma^2/4}. \tag{5.58}$$

În concluzie, din analiza raportului Ω/δ_1 putem să ne facem următoarea imagine asupra modificării despicării Zeeman a spectrului Mössbauer cînd viteza de salt variază. Dacă $\Omega \ll \delta_1$, spectrul este rezultat din suprapunerea a două despicări Zeeman, pe care nu le putem distinge. Pe măsură ce Ω creşte, liniile despicării devin mai largi şi de efecte mai mici, intensitatea lor relativă rămînînd constantă. Cînd $\Omega \geqslant \min\{\delta_1\}$,

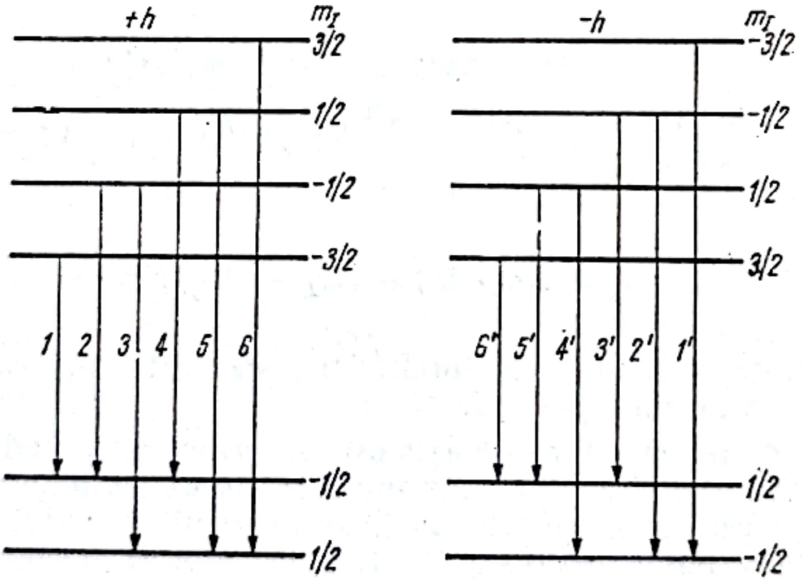


Fig. 5.2. — Tranziţiile gama pentru ^{57}Fe în prezenţa cîmpurilor magnetice $\pm h$.

începe colapsarea liniilor, care se va termina la $\Omega \geqslant \max\{\delta_1\}$. În sfîrşit, cînd $\Omega \gg \delta_1$, linia provenită din colapsarea despicărilor Zeeman se îngustează pînă atinge lărgimea γ, crescînd în efect (intensitatea totală rămînînd constantă şi egală cu unitatea).

Pentru exemplificarea celor de mai sus să considerăm cazul nucleului de ^{57}Fe aflat într-o probă paramagnetică policristalină şi să presupunem că el aparţine unui ion cu moment cinetic total al electronilor $J = 1/2$. În urma interacţiunilor dintre ion şi reţea el execută salturi, deci ionul creează un cîmp magnetic fluctuant (corespunzător lui $J_z = \pm \pm 1/2$ şi $g_\perp = 0$). Ne interesează cum se modifică spectrul Mössbauer al ^{57}Fe pentru diverse valori ale lui Ω. Întrucît radiaţia de 14,4 keV a ^{57}Fe este aproximativ de dipol magnetic, regulile de selecţie ale liniilor spectrale sînt $\Delta m_I = 0, \pm 1$. În figura 5.2 sînt indicate tranziţiile gama pentru ^{57}Fe în cazul prezenţei a două cîmpuri magnetice de semn opus $\pm h$.

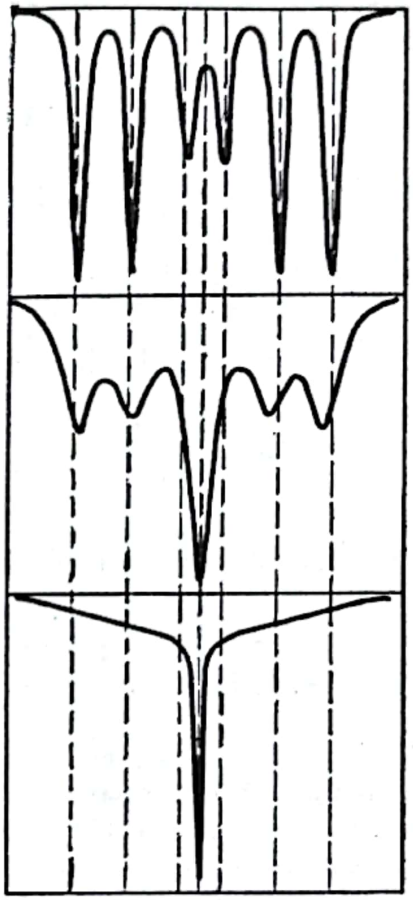


Fig. 5.3. — Modificarea despicării Zeeman a spectrului Mössbauer a ^{57}Fe cu variaţia lui Ω.

Pentru un cîmp magnetic h dat, ţinînd cont de valorile g_e şi g_g ale ^{57}Fe, se poate calcula W_e prin introducerea acestor parametri în (5.53). În figura 5.3 este schiţat aspectul calitativ al spectrelor Mössbauer pentru diverse valori ale lui Ω.

Experimental s-au pus în evidenţă astfel de modificări ale spectrului Mössbauer, ca, de exemplu, în experienţele lui Wickman şi Wagner [15], Dézsi şi col. [16], Campbell şi De Benedetti [17] etc.

b) *Determinarea probabilităţii de emisie gama a unui nucleu supus acţiunii unui gradient de cîmp electric, $V_{zz} \neq 0$, $\eta = 0$, care fluctuează între două valori.* Hamiltonianul poate fi scris în acest caz sub forma

$$\hat{H}_{\text{nucl}}(t) = \mathcal{H} + \hat{V}_2 f_2(t), \tag{5.59}$$

unde

$$\hat{V}_2 = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2); \quad f_2(t) = \pm 1 \to \tilde{F}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{5.60}$$

Acest hamiltonian reprezintă un model idealizat pentru unele efecte asupra nucleului ca distorsiunile Jahn-Teller, difuzia prin salt a vacanţelor

sau a relaxării electronice. Din expresia operatorului $\hat{V}_2$ vedem că şi în acest caz avem de-a face cu procese adiabatice, fiind deci necesară inversarea unei matrice cu patru elemente:

a \ b	1	-1
1	$p + i\delta_2 + \Omega$	$-\Omega$
-1	$-\Omega$	$p - i\delta_2 + \Omega$

unde

$$\delta_2 = -\frac{eqQ}{\hbar}\left\{\frac{1}{4I_e(2I_e-1)}[3m_e^2 - I_e(I_e+1)] - \right. \tag{5.61}$$
$$\left. - \frac{1}{4I_g(2I_g-1)}[3m_g^2 - I_g(I_g+1)]\right\}.$$

În final se obţine pentru probabilitatea de emisie expresia

$$W_e = \frac{2\,e^{-2\sigma}}{\gamma\hbar(2I_e+1)} \operatorname{Re} \sum_{m_e m_g} |<I_g m_g|\hat{H}_1^*(0)|I_e m_e>|^2 \frac{p+2\Omega}{p^2+2p\,\Omega+\delta_2}. \tag{5.62}$$

Remarcăm că (5.62) are forma analitică a ecuaţiei (5.54), cu singura deosebire că în locul lui δ_1 apare aici δ_2. De aceea discuţia de la punctul a) rămîne valabilă şi în acest caz.

Dacă se presupune că nucleul se găseşte într-un gradient de cîmp electric care fluctuează aleatoriu pe trei direcţii x, y, z, se obţine un rezultat analog cu (5.62), cu singura deosebire că în acest caz Ω se înlocuieşte cu $\frac{3}{2}\Omega$, factorul $\frac{3}{2}$ fiind rezonabil întrucît în hamiltonianul (5.59) $f_2(t)$ ia două valori posibile, pe cînd în cazul menţionat $f_2(t)$ ia trei valori posibile. Prin urmare, în acest caz avem

$$W_e = \frac{2\,e^{-2\sigma}}{\gamma\hbar(2I_e+1)} \operatorname{Re} \sum_{m_e m_g} |<I_g m_g|\hat{H}_1^*(0)|I_e m_e>|^2 \frac{p+3\Omega}{p^2+3\Omega p+\delta_2}. \tag{5.63}$$

Alegînd o dependenţă de temperatură de forma

$$\Omega = \Omega_0 \frac{\exp(-\Delta/2T)}{\sinh(\Delta/2T)}, \tag{5.64}$$

specifică pentru un proces de relaxare de tip Orbach, Tjon şi Blume [18] au calculat forma spectrului Mössbauer pentru diferite temperaturi, obţinînd curbele indicate în figura 5.4.

Menţionăm că rezultatele din figura 5.4 dau o concordanţă excelentă cu rezultatele experimentale obţinute de Leider şi Pipkorn [19]. Aceşti autori au măsurat spectrele Mössbauer pentru un absorbant de

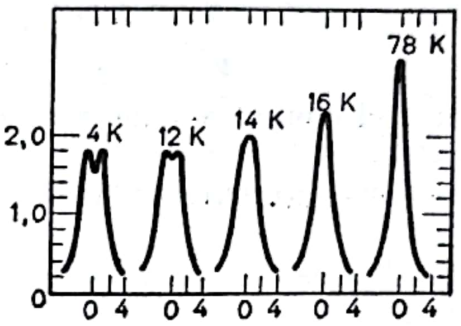


Fig. 5.4. — Forma liniei Mössbauer în cazul existenţei unui gradient de cîmp electric $V_{zz} \neq 0$, $\eta = 0$, care fluctuează între două valori.

Fe^{2+} : MgO la temperatura camerei pînă la temperatura heliului lichid. S-a observat că la temperaturi mai ridicate spectrul constă dintr-o singură linie îngustă ($\gamma = 0{,}25$ mm/s la temperatura camerei). Sub 20 K, linia se lărgeşte, devenind nelorentziană şi, în final, se rezolvă într-un dublet cuadrupolar, $\Delta E_Q = 0{,}33$ mm/s. Această despicare apare ca urmare a unui efect combinat al tensiunilor aleatorii, — care ridică degenerarea stării fundamentale — şi a relaxării, între nivelele fundamentale printr-un proces Orbach prin intermediul nivelului superior spin-orbital.

c) *Determinarea probabilităţii de emisie gama a unui nucleu supus acţiunii simultane a unui cîmp magnetic şi a unui gradient de cîmp electric, unul avînd posibilitatea să fluctueze între două valori.* Vom presupune că atît cîmpul magnetic, cît şi gradientul de cîmp electric sînt dispuse de-a lungul aceleiaşi direcţii. Hamiltonianul se va scrie în acest caz sub forma

$$\hat{H}_{\text{nucl}}(t) = \mathcal{H} + \hat{V}_1 f_1(t) + \hat{V}_2 f_2(t), \tag{5.65}$$

unde $\hat{V}_1$ şi $\hat{V}_2$ au sensul descris în exemplele anterioare. Funcţiile $f_k(t)$ au forma

$$f_1(t) = \pm 1 \to \tilde{F}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$f_2(t) = +1 \to \tilde{F}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{5.66}$$

în cazul în care cîmpul electric este static şi cîmpul magnetic fluctuează între două valori, şi, respectiv,

$$f_1(t) = +1 \to \tilde{F}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

(5.67)

$$f_2(t) = \pm 1 \to \tilde{F}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

pentru cazul cînd cîmpul magnetic este constant şi fluctuează gradientul de cîmp electric.

În cele două alternative, matricele ce trebuie inversate sînt

a \ b	1	−1
1	$p + i\delta_2 + i\delta_1 + \Omega$	$-\Omega$
−1	$-\Omega$	$p + i\delta_2 - i\delta_1 + \Omega$

a \ b	1	−1
1	$p + i\delta_1 + i\delta_2 + \Omega$	$-\Omega$
−1	$-\Omega$	$p + i\delta_1 - i\delta_2 + \Omega$

obţinîndu-se următoarele expresii ale probabilităţilor de emisie gama valabile în cele două situaţii :

$$W_e = \frac{2\,e^{-2\sigma}}{\gamma\hbar(2I_e+1)} \operatorname{Re} \sum_{m_e m_g} |<I_g m_g|\hat{H}_1^*(0)|I_e m_e>|^2 \frac{p_2 + 2\Omega}{p_2^2 + 2p_2\Omega + \delta_1^2}, \tag{5.68}$$

$$W_e = \frac{2\,e^{-2\sigma}}{\gamma\hbar(2I_e+1)} \operatorname{Re} \sum_{m_e m_g} |<I_g m_g|\hat{H}_1^*(0)|I_e m_e>|^2 \frac{p_1 + 2\Omega}{p_1^2 + 2p_1\Omega + \delta_2^2}, \tag{5.69}$$

unde

$$p_2 = p + i\delta_2; \quad p_1 = p + i\delta_1, \tag{5.70}$$

iar δ_1 şi δ_2 sînt date de (5.52) şi, respectiv, de (5.61).

Faţă de discuţiile făcute la punctele a) şi b), se impune să mai facem cîteva comentarii calitative.

În cazul în care gradientul cîmpului electric este static, iar cîmpul magnetic fluctuant, pentru un proces de relaxare lent ($\Omega \ll \delta_1$) se va observa o despicare hiperfină completă. Apoi, pe măsură ce Ω creşte, despicarea Zeeman din spectrul Mössbauer va colapsa în două linii corespunzătoare despicării cuadrupolare. Referindu-ne din nou la liniile Mössbauer

Scanned with OKEN Scanner

ale ^{57}Fe, datorită faptului că $\left|\delta_1\left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)\right| < \left|\delta_1\left(\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)\right|$ va apărea mai întîi linia cuadrupolară $\pm\frac{1}{2} \to \pm\frac{1}{2}$ şi apoi $\pm\frac{3}{2} \to \pm\frac{1}{2}$, adică spectrul Mössbauer pentru $\Omega > \delta_1$ va conţine un dublet cuadrupolar asimetric. În figura 5.5 este indicat aspectul structurii spectrului pentru un nucleu de ^{57}Fe situat într-un cîmp magnetic fluctuant şi un gradient de cîmp electric static paralel cu acesta pentru diferite viteze de salt.

Apare, desigur, întrebarea dacă asimetria cuadrupolară la care ne referim aici şi care provine din afectarea în mod diferit a liniilor Zeeman odată cu creşterea lui Ω nu se confundă cu asimetria liniilor cuadrupolare datorită anizotropiei fracţiunii Mössbauer fără recul (efectul Goldanski-Karyagin). Răspunsul trebuie dat ţinînd cont de mecanismul procesului de relaxare. Dacă fluctuaţia cîmpului magnetic se datoreşte unui proces de relaxare spin electronic-reţea, atunci cele două tipuri de asimetrii nu se confundă, deoarece asimetria provenită în urma procesului de relaxare scade odată cu creşterea temperaturii, în timp ce asimetria dată de efectul Goldanski-Karyagin creşte cu temperatura. Dacă însă fluctuaţia cîmpului magnetic se datoreşte unui proces de relaxare spin nuclear-reţea, cele două tipuri de asimetrii se confundă [20]. Pentru a distinge între cele două tipuri de asimetrii, este necesar să se ridice spectrul Mössbauer la o temperatură dată pentru o sursă monocristalină în funcţie de unghiul β dintre o direcţie fixă şi direcţia de detectare a radiaţiei gama emise. Efectul de relaxare afectează lărgimea unei singure linii indiferent de β, pe cînd efectul Goldanski-Karyagin va lărgi ambele linii pentru un anumit unghi β (cînd direcţia de detecţie a radiaţiei emise coincide cu direcţia după care nucleul poate primi uşor reculul).

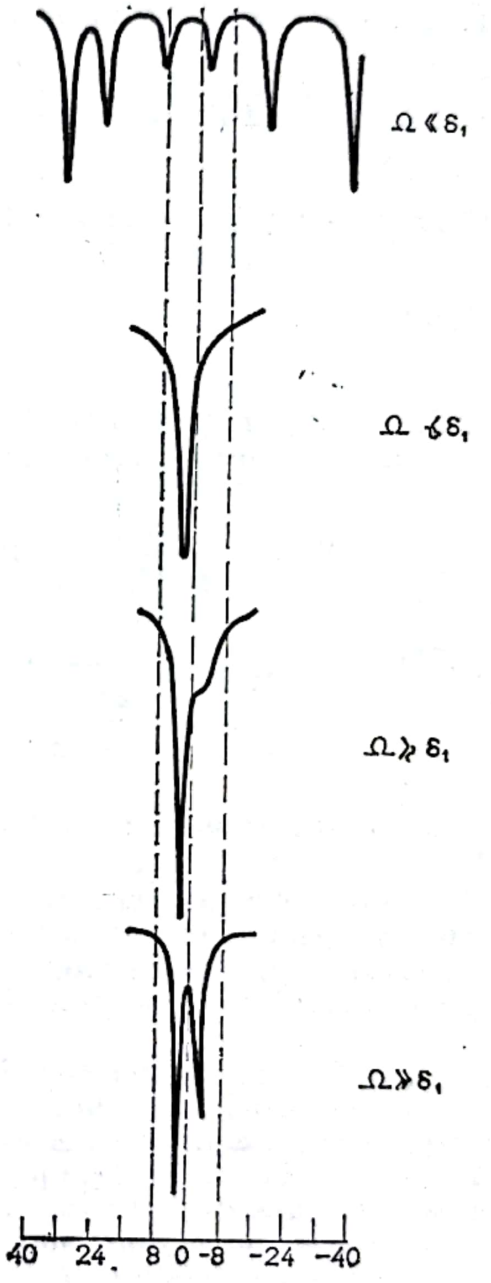


Fig. 5.5. — Forma liniei Mössbauer pentru nucleul de ^{57}Fe situat într-un cîmp magnetic fluctuant şi un gradient de cîmp electric static.

La încheierea cazului c) menţionăm că, dacă gradientul cîmpului electric fluctuează şi cîmpul magnetic este static, efectul creşterii lui Ω este de simetrizare a spectrului faţă de $E_0 = E_{I_e} - E_{I_g}$.

5.3.1.2. Vom determina acum probabilitatea de emisie gama în cazul unui cîmp hiperfin fluctuant, ordonat, care ia două valori distincte. În acest caz, probabilităţile apriorice şi de salt vor fi

$$P(1) = \frac{1+\pi}{2}, \quad P(-1) = \frac{1-\pi}{2}, \tag{5.71}$$

$$-\Omega(1,1) = \Omega(1,-1), \quad -\Omega'(-1,-1) = \Omega'(-1,1) \tag{5.72}$$

$$\Omega' = \Omega\frac{1-\pi}{1+\pi}, \tag{5.73}$$

unde π este un parametru de ordonare. Presupunînd că avem procese adiabatice, expresia probabilităţii de emisie devine

$$W_e = \frac{2\,e^{-2\sigma}}{\gamma\hbar(2I_e+1)}\,\mathrm{Re}\sum_{m_e m_g}|<I_g m_g|\hat{H}_1(0)|I_e m_e>|^2 \times$$

$$\times\frac{p+2\Omega(1-\pi)+i\pi\delta}{p^2+\frac{2\Omega p}{1+\pi}+\Omega^2\frac{1-\pi}{1+\pi}+\delta^2}, \tag{5.74}$$

unde δ sînt valorile proprii ale operatorului care conţine cîmpul fluctuant.

Problema determinării probabilităţii de emisie gama în cazul unui cîmp hiperfin fluctuant ordonat a fost considerată de Van der Woude şi Dekker [9], care au interpretat datele experimentale ale lui Nakamura şi colab. [21], Shirane şi colab. [22] şi Ishikawa [23].

5.3.1.3. Vom determina în cele ce urmează probabilitatea de emisie gama în cazul în care hamiltonianul total al nucleului conţine termeni care nu comută între ei. Acesta este un exemplu de proces neadiabatic, în care stările nucleare implicate în tranziţiile Mössbauer sînt caracterizate de funcţii de undă amestecate de forma (4.96).

Referindu-ne din nou la ^{57}Fe, vom exemplifica contribuţia coeficienţilor de amestec din expresiile funcţiilor de undă la forma liniei Mössbauer în cazul unui hamiltonian care conţine interacţiunea dintre nucleu şi un gradient de cîmp electric cu $\eta \neq 0$, precum şi un cîmp magnetic fluctuant paralel cu axa principală a gradientului. După cum am văzut

în capitolul IV, nivelele energetice sînt date de (4.71), funcţiile de undă de (4.72), iar coeficienţii de amestec de (4.73).

Vom presupune că gradientul cîmpului electric este static, iar cîmpul magnetic fluctuează între două valori. Conform expresiei (5.46), problema centrală este de a inversa matricea care intervine aici (de 256 de elemente), dificultatea constînd în calculul elementelor de matrice ale operatorilor $\sum_k \hat{V}_k^{\times} \tilde{F}_k$. Efectuînd calculul acestor elemente de matrice în cazul concret al ^{57}Fe ales de noi, se arată că ele pot fi puse sub următoarea formă generală:

$$
\begin{aligned}
M_{jia}^{j'i'b} = &- \beta\, \delta_{ii'} \sum_{m_g} (\mu\, g_g H)\; C_{(1/2j)}^{m_g *}\, C_{(1/2j')}^{m_g} m_g + \\
&+ \delta_{jj'} \sum_{m_e} \frac{e^2 qQ}{12} \left\{ C_{(3/2i)}^{m_e *}\, C_{(3/2i')}^{m_e} \left(3m_e^2 - \frac{15}{4} \right) + \right. \\
&+ \frac{\eta}{2} \left[C_{(3/2i)}^{m_e *} C_{(3/2i')}^{m_e - 2} \sqrt{\frac{15}{4} - (m_e - 2)(m_e - 1)}\, \sqrt{\frac{15}{4} - m_e (m_e - 1)} + \right. \\
&\left. \left. + C_{(3/2i)}^{m_e *} C_{(3/2i')}^{m_e + 2} \sqrt{\frac{15}{4} - m_e (m_e + 1)}\, \sqrt{\frac{15}{4} - (m_e + 1)(m_e + 2)} \right] \right\} - \\
&- \beta \delta_{jj'} \sum_{m_e} (\mu g_e H)\; C_{(3/2i)}^{m_e *} C_{(3/2i')}^{m_e} m_e ,
\end{aligned}
\tag{5.75}
$$

unde β ia valorile ± 1.

Analiza elementelor de matrice ne arată că prezenţa coeficienţilor de amestec $C_{(Ii)}^{m}$ conduce la modificări atît în poziţia energetică a liniilor spectrale, cît şi în intensitatea lor. De asemenea este de aşteptat o lărgire a liniilor spectrale faţă de lărgimea naturală γ, atît datorită vitezei de relaxare Ω, cît şi a elementelor nediagonale din matricea directă care conţin coeficienţii $C_{(Ii)}^{m}$ [24].

În încheierea secţiunii 5.3.1, în care s-au dat exemple de aplicare a teoriei stocastice, menţionăm că în principiu putem să ne imaginăm forme foarte diverse de hamiltonieni nucleari şi să deducem apoi modificările spectrului Mössbauer cu variaţia vitezei de relaxare. Pentru experimentatori, problema se pune de obicei invers: ţinînd cont de modificarea spectrului Mössbauer în funcţie de un parametru de care depinde viteza de relaxare (temperatura) şi făcînd uz de alte metode de investigare complementare, să se determine hamiltonianul nuclear corespunzător şi să se obţină informaţii fizice cu privire la natura şi la mecanismul proceselor de relaxare.

Scanned with OKEN Scanner

5.4. INFLUENŢA PROPRIETĂŢILOR MACROSCOPICE ASUPRA FORMEI LINIEI MÖSSBAUER

În această secţiune vom analiza influenţa pe care diferiţi factori macroscopici o au asupra spectrului Mössbauer, luînd în considerare distribuţia nucleelor Mössbauer în sursă, grosimea absorbantului şi a sursei, precum şi cazurile-limită ale vitezelor de salt în sursă şi absorbant. După cum am văzut în secţiunea 5.1, într-o experienţă de transmisie, intensitatea spectrului Mössbauer pentru o viteză v a unei surse faţă de absorbant este dată de relaţia (5.6), unde $W_e(v)$ este dat de (5.46), în care se înlocuieşte p cu $p + \frac{i}{\hbar}\frac{v}{c}E_0$, iar W_a se obţine din (5.6) ţinînd cont de (5.22).

În practică, izotopii Mössbauer se folosesc adesea drept „sondă" în investigarea diferitelor matrice. În acest scop ei trebuie implantaţi printr-o metodă oarecare. După cum atomii sursă sînt depuşi pe suprafaţa matricelor-gazdă şi difuzaţi termic sau sînt depuşi simultan cu nucleele matricei-gazdă, se obţin distribuţii diferite ale nucleelor în sursă la diferite adîncimi. În primul caz se obţine de obicei o distribuţie gaussiană, iar în cel de-al doilea caz o distribuţie uniformă, care afectează în mod diferit spectrul Mössbauer. Vom considera mai întîi cazul în care sursa absoarbe rezonant, iar apoi cel în care absoarbe nerezonant.

a) *Sursa absoarbe rezonant*: $\mu_e \ll n_e a_e \sigma_e$. Dacă considerăm o distribuţie uniformă a nucleelor în sursă de forma

$$d(\xi) = \begin{cases} N/\mathrm{cm}, & 0 \leqslant \xi \leqslant t_s, \\ 0 & \xi > t_s, \end{cases} \tag{5.76}$$

prin integrarea expresiei (5.6) în raport cu ξ se obţine

$$\bar{I}(v) = (1-\mathrm{e}^{-2\varrho})\frac{1-\mathrm{e}^{-\mu_e t_s}}{\mu_e t_s} + \frac{2\hbar}{\gamma\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}')\, \mathrm{e}^{-n_a c_a t_a \sigma_a}\, \frac{(1-\mathrm{e}^{-n_e a_e \sigma_e t_s})}{n_e a_e \sigma_0 \mathrm{e}^{-2\varrho}}, \tag{5.77}$$

unde s-a utilizat condiţia de normare

$$\bar{I}(v) = \frac{I(v)}{N t_s \mathrm{e}^{-\mu_a t_a}}. \tag{5.78}$$

Dacă se consideră o distribuţie gaussiană a nucleelor în sursă de forma

$$d(\xi) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\xi^2/t_s^2}, \tag{5.79}$$

după integrarea expresiei (5.6) în raport cu ξ se obţine

$$\bar{I}(v)=e^{-\mu_a t_a}\left\{(1-e^{-2\sigma})\, e^{\left(\frac{1}{2}\mu_e t_s\right)^2}\left[1-Z\left(\frac{\mu_e t_s}{2}\right)\right]+\right.$$

(5.80)

$$\left.+\frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_\lambda(k')W_e(v)\left[1-Z\left(\frac{n_e a_e \sigma_e t_s}{2}\right)\right]e^{-n_a a_a t_a}\, e^{-\left(\frac{n_e a_e \sigma_e t_s}{2}\right)^2}\right\}$$

unde s-a notat

$$1-Z(y)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-u^2}\, du. \tag{5.81}$$

b) *Sursa absoarbe nerezonant.* Integrarea relaţiei (5.6) în raport cu ξ ne conduce la

$$\bar{I}(v)=e^{-\mu_a t_a}\left[(1-e^{-2\sigma})+\frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_\lambda(k')\, e^{-n_a a_a \sigma_a t_a} W_e(v)\times\right.$$

(5.82)

$$\left.\times\left\{\frac{1-e^{-\mu_e t_s}}{\mu_e t_s}\, e^{\left(\frac{1}{2}\mu_e t_s\right)^2}\left[1-Z\left(\frac{\mu_e t_s}{2}\right)\right]\right\}\right]$$

pentru distribuţia uniformă, respectiv gaussiană.

În concluzie putem afirma că distribuţia nucleelor din sursă afectează într-un mod esenţial forma spectrului Mössbauer. De regulă, mărimea care prezintă interes practic în experienţe:

$$\varepsilon=\frac{I(\infty)-I(0)}{I(\infty)}.$$

adică efectul, este afectat, aşa cum se vede din relaţiile de mai sus, de tipul distribuţiei numai dacă sursa prezintă o autoabsorbţie rezonantă care nu se poate neglija.

Problema grosimii absorbantului şi a sursei a fost considerată în capitolul II şi nu mai revenim aici. Vom face însă un calcul concret pentru $I(v)$, făcînd presupunerea că: (a) grosimile efective ale sursei şi absorbantului sînt foarte mici, b) există o distribuţie uniformă a nucleelor Mössbauer în sursă, c) în aceasta are loc o autoabsorbţie nerezonantă şi, în plus, d) vom presupune viteze de relaxare-limită atît pentru absorbant, cît şi pentru sursă.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd cont de primele trei ipoteze, rezultă pentru $I(v)$ expresia

$$I(v) = I_{\text{nerez}}\left[(1-e^{-2\sigma}) + \frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(k')W_e(v)W_a\right], \tag{5.83}$$

unde

$$I_{\text{nerez}} = \int_0^{\infty} d(\xi)\, e^{-\mu_e \xi}\, d\xi = N\,\frac{1-e^{-\mu_e l_s}}{\mu_e} \tag{5.84}$$

sau, dacă interesează mărimea efectului, avem

$$\varepsilon = \frac{I(\infty)-I(0)}{I(\infty)} = \frac{\frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(k')[W_e(\infty)-W_e(0)]W_a}{(1-e^{-2\sigma})+\frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(k')\,W_e(\infty)\,W_a}. \tag{5.85}$$

Cu normarea

$$\frac{\gamma\hbar}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(k')\,W_e(\infty)\,W_a = e^{-2\sigma},$$

efectul devine

$$\varepsilon = e^{-2\sigma} - I_1(0), \tag{5.86}$$

unde

$$I_1(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{\lambda'}(k')\,W_e(v)\,W_a. \tag{5.87}$$

Problema revine la determinarea integralei $I_1(v)$.

a) Să particularizăm relaţia (5.87) pentru cazul proceselor adiabatice cu viteze de relaxare foarte mici. În acest caz, probabilităţile de emisie şi de absorbţie vor fi sume de lorentziene centrate pe energiile despicărilor la sursă şi absorbant, adică

$$W_e = \frac{f_s}{2I_e+1}\sum_{j,\,i}\left|\langle I_g\, j|\hat{H}_1^*(0)|I_e\, i\rangle\right|^2 \frac{1}{\left(\varepsilon_{ij}+\frac{v}{c}E_0\right)^2+\frac{1}{4}(\gamma+2\Omega_e)^2}, \tag{5.88}$$

$$W_a = \frac{f_a}{2I_g+1}\sum_{j'\,i'}\left|\langle I_e\, i'|\hat{H}_1(0)|I_g\, j\rangle\right|^2 \frac{1}{\varepsilon_{ij}^2+\frac{1}{4}(\gamma+2\Omega_a)^2}, \tag{5.89}$$

cu

$$\varepsilon_{ij} = \hbar\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}') - \delta_e(ij) - E_0^{(em)}, \tag{5.90}$$

$$\varepsilon_{i'j'} = \hbar\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}') - \delta_a(i'j') - E_0^{(abs)}. \tag{5.91}$$

Prin integrare se obţine pentru $I_1(v)$ expresia

$$I_1(v) = \frac{f_s f_a}{(2I_e+1)(2I_g+1)} \sum_{ij} \sum_{i'j'} \left| <I_g j|\hat{H}_1^*(0)|I_e\, i> \right|^2 \cdot \left| <I_e\, i|\hat{H}_1(0)|I_g\, j> \right|^2 \times$$

$$\times \frac{1}{\left(\mathcal{S}_{ij} + \frac{v}{c}E_0\right)^2 + (\gamma + 2\Omega_a + 2\Omega_e)^2}, \tag{5.92}$$

unde

$$\mathcal{S}_{ij} = \delta_e(ij) - \delta_A(i'j') + E_0^{(em)} - E_0^{(abs)}. \tag{5.93}$$

Prin urmare, ţinînd cont de (5.83), (5.85) şi (5.61), rezultă că forma spectrului Mössbauer $I_1(v)$ şi mărimea efectului ε vor fi reprezentate de sume de lorentziene centrate pe $\mathcal{S}_{ij}$ cu lărgimile $2\Omega_e + 2\Omega_a + \gamma$.

b) Dacă avem o singură linie emisă de energie E_0, deci

$$\Omega_a \ll \delta_a(i'j'), \qquad \Omega_e \gg \delta_e(i, j), \tag{5.94}$$

probabilităţile tranziţiilor gama sînt

$$W_e(v) = \frac{f_s}{(2I_e+1)} \frac{1}{\varepsilon^2 + \gamma^2/4}, \tag{5.95}$$

$$W_a(v) = \frac{f_a}{2I_e+1} \sum_{i'j'} \left| <I_e\, i'|\hat{H}_1(0)|I_g j'> \right|^2 \times \frac{1}{\varepsilon_{i'j'}^2 + \frac{1}{4}(\gamma+2\Omega_a)^2}, \tag{5.96}$$

iar integrala $I_1(v)$ devine

$$I_1(v) = \frac{f_s f_a}{(2I_e+1)(2I_g+1)} \sum_{i'j'} \frac{|<I_e i'|\hat{H}_1(0)|I_g j'>|^2}{\left[\mathcal{S}_{i'j'} + \frac{v}{c}E_0\right]^2 + (\gamma+2\Omega_a)^2}, \tag{5.97}$$

unde

$$\mathcal{S}_{i'j'} = E_0 - \delta_a(i'j'). \tag{5.98}$$

c) Dacă avem o singură linie emisă de energie $E_0^{(em)}$, iar absorbantul este capabil să absoarbă o energie $E_0^{(abs)}$ (în general $E_0^{(abs)} \neq E_0^{(em)}$), atunci probabilităţile tranziţiilor gama sînt

$$W_e = \frac{f_s}{(2I_e+1)} \frac{1}{\left(\varepsilon_1 + \frac{v}{c} E_0\right)^2 + \gamma^2/4}, \tag{5.99}$$

$$W_a = \frac{f_a}{2I_g+1} \frac{1}{\varepsilon_1'^2 + \gamma^2/4}, \tag{5.100}$$

unde

$$\varepsilon_1' = \hbar\omega_{\lambda'}(\boldsymbol{k}') - E_0^{(abs)}, \tag{5.101}$$

$I_1(v)$ devine

$$I_1(v) = \frac{f_s f_a}{(2I_e+1)(2I_g+1)} \frac{1}{\left(\mathcal{S} + \frac{v}{c} E_0\right)^2 + \gamma^2}, \tag{5.102}$$

unde

$$\mathcal{S} = E_0^{(em)} - E_0^{(abs)}. \tag{5.103}$$

În încheierea acestui capitol reţinem că forma spectrelor Mössbauer depinde atît de proprietăţile microscopice, adică de interacţiunile hiperfine statice şi dinamice, cît şi de cele macroscopice (distribuţia nucleelor Mössbauer în sursă şi absorbant, grosimea lor etc.). În cazul în care cîmpurile interne fluctuează datorită proceselor de relaxare electronică, acestea au o influenţă esenţială asupra structurii spectrului Mössbauer.

BIBLIOGRAFIE

1. V. I. Goldanski, R. H. Herber ed., *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, New York—Londra, Acad. Press., cap. 11, 1968.
2. I. Waller, Z. Physik, 79, 370 (1932).
3. R. Kronig, Physica, 6, 33, (1939).
4. J. H, Van Vleck, Phys. Rev., 57, 426 (1940).
5. N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, J. O. Artman, Phys. Rev., 114, 445 (1959).
6. A. Abragam, R. V. Pound, Phys. Rev., 92, 943 (1953).
7. A. M. Afanasev, Y. U. Kagan, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 45, 1660 (1963).
8. E. Bradford, W. Marshall, Proc. Phys. Soc. (London), 87, 731 (1966).
9. F. Van Der Woude, A. J. Dekker, Phys. Stat. Sol., 9, 775 (1965).
10. M. Blume, *Hyperfine Structure and Nuclear Radiations — North—Holland*, Amsterdam, 1968, p. 911.
11. P. W. Anderson, P. R. Weiss, Rev. Mod. Phys., 25, 269 (1953).

Scanned with OKEN Scanner

12. R. Kubo, în *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, ed. D Ter Haar, Edinburgh, Oliver and Boyd, 1962, p. 23.
13. M. Blume, Phys. Rev., 174, 2, 351, (1968).
14. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, Clarendon Press, 1961, cap. X.
15. H. H. Wickman, C. F. Wagner, Journ. of Chem. Phys., 51, 1, 435 (1969).
16. I. Dézsi, L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Molnár, N. A. Eissa, Phys. Stat. Sol., 22, 617 (1967).
17. L. E. Campbell, S. De Benedetti, Phys. Rev., 167, 2, 167 (1968).
18. J. A. Tjon, M. Blume, Phys. Rev., 165, 2, 456 (1968).
19. H. R. Leider, D. N. Pipkorn, Phys. Rev., 165, 2, 494 (1968).
20. M. Blume, Phys. Rev. Lett., 14,4, 96 (1965).
21. Y. Nakamura, M. Shiga, N. Shikarono, J. Phys. Soc. Japan, 19, 1177 (1964).
22. G. Shirane, D. E. Cox, W. J. Takei, S. L. Ruby, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1598 (1962).
23. Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1877 (1962).
24. D. Barb, S. Constantinescu, L. Diamandescu, D. Ţarină, Rev. Roum. Phys. 17,7, 769 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 6

INFORMAȚII NUCLEARE OBȚINUTE CU AJUTORUL EFECTULUI MÖSSBAUER

6.1. INTRODUCERE

După cum se știe, datele experimentale privind momentele magnetice și cuadrupolare ale stărilor nucleare, precum și variația razei nucleare la tranzițiile γ obținute cu ajutorul efectului Mössbauer, completează în mod esențial datele privind spectroscopia nucleară.

Pentru a înțelege importanța acestor măsurători, în cele ce urmează vom trece succint în revistă stadiul actual al teoriei structurii nucleare și rolul jucat de aceste date în dezvoltarea acestei teorii.

Problema structurii nucleare este o problemă de mai multe corpuri, deoarece, în general, se presupune că nucleul este format din A nucleoni care interacționează prin forțe biparticulă derivînd dintr-un potențial. Astfel întreaga problemă se reduce la rezolvarea ecuației Schrödinger cu A nucleoni. Din nefericire, există două dificultăți mari. Prima dificultate constă în numărul de nucleoni insuficient de mic (2 sau 3) pentru a aplica metode directe și insuficient de mare pentru a aplica metode statistice, iar a doua se datorește faptului că potențialele nucleare nu sînt cunoscute.

Există, în principiu, două direcții de abordare a problemei structurii nucleare. Prima direcție pornește de la faptul că din datele nucleare privind sistemele de doi nucleoni (starea fundamentală a deuteronului și distribuțiile unghiulare și de polarizare a împrăștierii elastice de nucleon pe nucleon) se poate obține un potențial fenomenologic de interacțiune nucleon-nucleon.

Această direcție își propune să determine proprietățile stărilor fundamentale și excitate ale nucleelor atomice prin rezolvarea directă a ecuației Schrödinger cu A nucleoni. Aceasta implică dezvoltarea unor metode specifice nucleului atomic, bazate pe teoria mai multor corpuri. Această direcție nu s-a dezvoltat decît în anii din urmă, deoarece potențialul local nucleon-nucleon obținut din potrivirea datelor nucleare privind sistemele de doi nucleoni (de exemplu potențialul Hamada-Johnston) are un miez dur, fapt care conduce la elemente de matrice infinite. Recent această dificultate a fost rezolvată prin introducerea în potențialul de interacțiune a unei distanțe de separare, determinată în așa fel încît deplasările de fază produse de partea repulsivă a potențialului (miezul dur) să fie compensate de o parte din potențialul atractiv (metoda Scott-Moskowsky). În acest fel, potențialul de interacțiune devine nesingular, putîndu-se aplica o teorie de mai multe corpuri, bazată pe teoria perturbațiilor.

Scanned with OKEN Scanner

Cea de-a doua direcţie porneşte de la presupunerea că pentru înţelegerea unui sistem atît de complicat este mult mai important să elucidăm fenomenele caracteristice şi mai ales să definim mărimile esenţiale care caracterizează un asemenea sistem. Astfel această direcţie rezolvă problemele de mai multe corpuri prin introducerea unor modele nucleare care simulează efectele studiate.

Printr-un model nuclear se înţelege un ansamblu de ipoteze simplificatoare referitoare la distribuţia şi la mişcarea nucleonilor în nucleu, analoge cu un sistem cunoscut, care permite calcularea proprietăţilor sistemului respectiv.

6.2. MODELE NUCLEARE

În cele ce urmează vom expune pe scurt ideile de bază ale modelelor nucleare, urmînd ca în secţiunea următoare să analizăm rolul jucat de datele nucleare care pot fi obţinute cu ajutorul efectului Mössbauer.

6.2.1. MODELUL PICĂTURII

Modelul picăturii de lichid este cel mai vechi model nuclear. El se bazează pe analogia dintre proprietăţile unei picături de lichid şi proprietăţile grosiere ale nucleelor. Astfel forţele nucleare sînt foarte puternice şi de scurtă distanţă, avînd un caracter de saturaţie analog forţelor moleculare. Mai mult decît atît, raza unui nucleu este proporţională cu numărul de nucleoni la puterea 1/3, adică volumul nucleului este proporţional cu A, proprietate asemănătoare cu a unui lichid, unde fiecare moleculă ocupă un volum constant. De asemenea energia totală de legătură este proporţională cu numărul de nucleoni A, cu totul similar cu cazul lichidelor.

Descrierea modelului picăturii de lichid a fost dată pentru prima oară de Niels Bohr. El a presupus nucleul format dintr-o picătură de lichid nuclear incompresibil, starea sa fiind descrisă numai de coordonatele suprafeţei picăturii. Astfel totalitatea coordonatelor individuale a celor A nucleoni se înlocuiesc prin coordonatele colective ale suprafeţei.

Ecuaţia suprafeţei nucleare poate fi scrisă sub forma

$$R(\theta, \varphi) = R_0 \left[1 + \sum_{l \geq 2} \sum_{m} \alpha_{lm} Y_{lm}(\theta \varphi)\right], \tag{6.1}$$

unde R_0 este raza nucleului presupus sferic, α_{lm} coordonatele colective ale suprafeţei, iar Y_{lm} funcţiile sferice. În această dezvoltare, termenul

cu $l = 0$ este deja inclus iar termenul cu $l = 1$ se elimină, impunînd condiția de invarianță la translație. Hamiltonianul corespunzător pentru deformații mici ia în această descriere forma

$$H = \sum_{lm} \left[\frac{1}{2} B_l |\alpha_{lm}|^2 + \frac{1}{2} C_l |\alpha_{lm}|^2 \right], \tag{6.2}$$

unde primul termen reprezintă energia cinetică, cu B_l parametrul de masă, iar termenul al doilea energia potențială, cu c_l coeficientul de deformabilitate, care descrie inerția nucleului la modificarea deformării. De aici frecvența de oscilație $\omega_l = \sqrt{\frac{C_l}{B_l}}$, iar energia de vibrație $E_l = \sum_m \left(n_{lm} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_l$, unde $\hbar\omega_l$ poate fi dat aproximativ de expresia

$$\hbar\omega_l = 13\, l^{3/2} A^{-1/2} \text{[MeV]}. \tag{6.3}$$

Într-o primă aproximație putem considera numai primii termeni, adică cei cu $l = 2$, care descriu deformațiile cuadrupolare. Considerîndu-i numai pe aceștia, suprafața nucleară va fi descrisă numai de cinci coordonate colective α_{2m}. În consecință, starea fundamentală a nucleelor par-pare va avea spin și paritate 0^+, iar prima stare excitată 2^+. Momentul de cuadrupol al stării fundamentale va fi evident zero, iar al primei stări excitate extrem de mic, deoarece modelul presupune deformații mici în jurul formei sferice de echilibru.

În general, multe prevederi ale modelului picătură de lichid, ca energia de legătură pe nucleon, spinul stării fundamentale și spinul și energia de excitație a stării 2^+, sînt în concordanță cu datele experimentale.

Măsurătorile de momente cuadrupolare ale stărilor fundamentale au arătat însă că numai anumite nuclee au momentul cuadrupolar mic. Valorile mari ale momentelor cuadrupolare pentru celelalte nuclee au indicat existența nucleelor deformate, care ar putea fi explicate printr-o formă de echilibru modificată.

Determinarea momentelor cuadrupolare ale primelor stări excitate 2^+ ale nucleelor sferice, determinări făcute și cu ajutorul efectului Mössbauer, au arătat că tratarea în aproximația armonică prin hamiltonianul (6.2) nu este suficientă. Includerea termenilor anarmonici, care amestecă prima stare excitată 2^+ cu stările dublu excitate (0^+, 2^+, 4^+), au condus la o descriere mult mai complexă a spectrelor nucleelor în cadrul modelului picăturii de lichid.

Scanned with OKEN Scanner

6.2.2. MODELUL PĂTURILOR

O serie de proprietăţi ale nucleelor, ca salturile observate la un anumit număr de neutroni N sau de protoni Z ce coincid cu unul din numerele 2, 8, 20, 28, 50, 82 şi 126, stabilitatea, abundenţa, secţiunea de captură de neutroni, energiile primelor stări excitate etc., nu au putut fi explicate cu ajutorul modelului picătură de lichid.

Numerele de mai sus, numite numere magice, au condus la apariţia modelului în pături, care se bazează pe ipoteza că în nucleu există o structură în pături analogă cazului atomic, unde de asemenea proprietăţile similare suferă salturi la închiderea păturilor atomice.

Dificultatea principală în înţelegerea acestei ipoteze a constat în aceea că, în timp ce în atom electronii se mişcă în cîmpul coulombian al nucleului, în nucleu un asemenea miez atractiv nu există. Totuşi, folosind ipoteza că interacţiunea totală biparticulă $\sum V_{ij}$ poate fi descompusă în doi termeni, primul format dintr-o sumă de potenţiale uniparticulă $\sum V_i$, iar al doilea dintr-o sumă de potenţiale biparticulă $\sum V'_{ij}$:

$$\sum_{i<j=1}^{A} V_{ij} = \sum_{i=1}^{A} V_i + \sum_{i<j=1}^{A} V'_{ij}, \tag{6.4}$$

astfel încît potenţialul rezidual $\sum V'_{ij}$ să poată fi tratat ca o corecţie la potenţialul central $\sum V_i$, potenţialul atractiv central se explică uşor.

Ţinem să remarcăm faptul că modelul în pături porneşte de la ipoteza că drumul liber mijlociu al nucleonilor în nucleu este lung în comparaţie cu dimensiunea nucleului, ipoteză complet contradictorie cu cea folosită de modelul picăturii de lichid, unde drumul liber mijlociu este foarte mic. Cu toate acestea, vom vedea că existenţa unor asemenea proprietăţi contradictorii este caracteristică unui sistem atît de complicat ca nucleul atomic.

Potenţialul central cel mai simplu care a putut explica numerele magice este un potenţial de oscilator armonic tridimensional, cu un termen suplimentar de cuplaj spin-orbită:

$$V = \frac{M\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2) + C\,\boldsymbol{ls}, \tag{6.5}$$

unde $\boldsymbol{l}$ reprezintă operatorul momentului cinetic orbital uniparticulă, iar $\boldsymbol{s}$ operatorul spinului nucleonului.

Într-adevăr, după cum se ştie, oscilatorul armonic tridimensional conduce la un spectru echidistant, degenerat în momentul orbital l dat de expresia

$$E_{n'l} = \hbar\omega\left(2n' + l - \frac{1}{2}\right), \quad n' \geqslant 1. \tag{6.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd notația

$$\Lambda = 2n' + l - 2, \tag{6.7}$$

se obțin pentru diferitele valori ale lui Λ diferite nivele energetice. În tabela 6.1 sînt date o serie de nivele energetice, stările l corespunzătoare și notațiile utilizate pentru aceste stări.

Tabela 6.1

Nivelele energetice $E = \left(\Lambda + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$ și stările corespunzătoare pentru mișcarea unui nucleon în cîmpul oscilatorului tridimensional izotrop

Λ	0	1	2		3		4		
Momentul cinetic care corespunde unui Λ dat	0	1	0	2	1	3	0	2	4
Valorile n' care corespund unui Λ dat	1	1	2	1	2	1	3	2	1
Stări cu l dat	1s	1p	2s	1d	2p	1f	3s	2d	1g
Paritatea stării	+	−	+	+	−	−	+	+	+
Numărul de nucleoni cu l dat $N_l = 2(2l+1)$	2	6	2	10	6	14	2	10	18

Pe un nivel energetic dat E_{nl}, conform principiului lui Pauli, numărul maxim de protoni sau de neutroni este $2(2l + 1)$, factorul 2 apărînd datorită spinului. Astfel, luînd în considerare și degenerarea în l, obținem următoarele numere magice date de oscilatorul armonic izotrop tridimensional: 2, 8, 20, 40, 70 și 112, adică nu se obțin numerele magice corecte 50, 82 și 126. Cuplajul spin-orbită va despica fiecare nivel în două nivele de moment cinetic total dat $j = l + \frac{1}{2}$ și $j = l - \frac{1}{2}$.

Dacă se ține seama și de cel de-al doilea termen al potențialului din relația (6.5), adică de termenul de interacțiune spin-orbită Cls, se obține o despicare a nivelelor care depinde de mărimea constantei de interacțiune spin-orbită C.

După cum au observat Goeppert Mayer [1] și Haxel și colab. [2], printr-o alegere convenabilă a constantei de interacțiune C nivelele energetice obținute în urma despicării se pot grupa în nivele apropiate, astfel încît la umplerea cu nucleoni a fiecărei grupări să se obțină

un număr total de nucleoni egal cu unul din numerele magice 28, 50, 82, 126, după cum este indicat în figura 6.1.

Alegînd semnul parametrului C astfel încît nivelul cu momentul cinetic total cel mai mare $j = l + \frac{1}{2}$ să coboare în grupa de nivele de mai jos, iar valoarea constantei C astfel încît numai începînd cu a patra

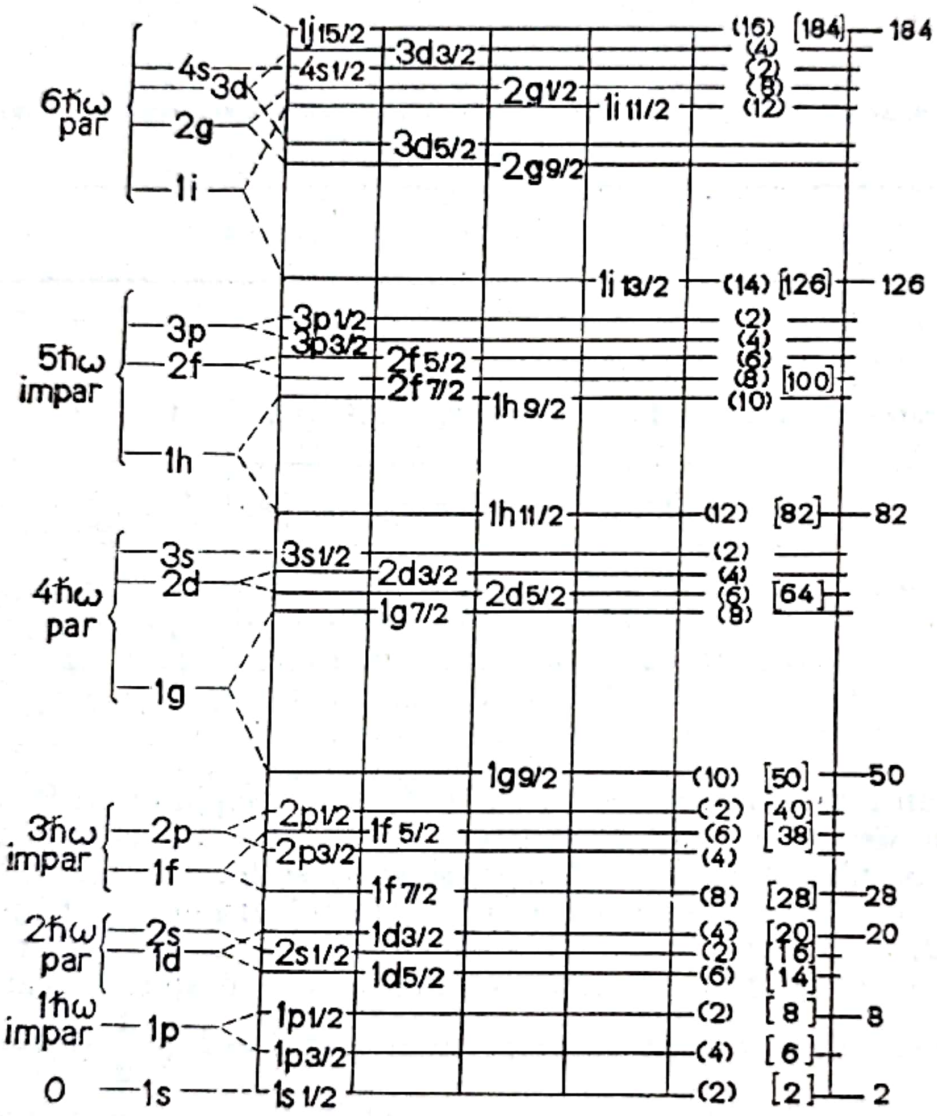


Fig. 6.1. — Schema energetică a nivelelor uniparticulă.

grupă de nivele să avem regrupări de nivele în care participă nivelul din grupul superior cu cel mai mare l şi j, adică $1g9/2$, $1h$ 11/2, $1i$ 13/2, cu 10, 12 şi, respectiv, 14 protoni sau neutroni, în final avem 2, 8, 20, 40 + 10, 70 + 12 şi 112 + 14, adică numerele magice căutate.

Studii mai detaliate au arătat că potenţialul central trebuie să fie de o formă care interpolează oscilatorul armonic şi groapa dreptunghiu-

lară. Corecțiile energetice la modelele uniparticulă pentru un asemenea potențial se pot simula prin adăugarea unui termen pătratic în momentul cinetic :

$$V = \frac{M\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2) + Cls + Dl^2. \tag{6.8}$$

Varianta cea mai simplă a modelului în pături, numită varianta uniparticulă, se bazează pe ipoteza uniparticulă, care constă în presupunerea că, în starea fundamentală a nucleelor impare, toți nucleonii de același tip (neutroni sau protoni), cu excepția ultimului nucleon impar, formează un miez de spin total zero, care nu influențează asupra proprietăților nucleare, în particular asupra momentului magnetic și cuadrupolar. Astfel proprietățile nucleelor impare sînt determinate în exclusivitate de ultimul nucleon impar.

Momentul magnetic dipolar al ultimului nucleon este definit de valoarea medie a componentei z a operatorului moment magnetic :

$$\boldsymbol{\mu} = g_l \boldsymbol{l} + g_s \boldsymbol{s}, \tag{6.9}$$

unde g_l și g_s sînt factorii giromagnetici orbital și de spin în starea cu $m = j$:

$$\mu \equiv <nljj|g_l l_z + g_s s_z|nljj>. \tag{6.10}$$

Ținînd seama de acțiunea operatorilor moment cinetic orbital sau de spin asupra unei funcții de moment cinetic dat :

$$|jm> = \sum_{m_l m_s} C^{l\ \frac{1}{2}\ j}_{m_l m_s m} |lm_l> |\frac{1}{2} m_s>,$$

$$l_\pm |lm> = (l_x \pm i l_y)|lm> = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}\,|lm \pm 1>, \tag{6.11}$$

$$l_0 |lm_l> = l_z |lm_l> = m|lm>,$$

unde $C^{l\ \frac{1}{2}\ j}_{m_l m_s m}$ sînt coeficienții Clebsch-Gordan, rezultă imediat

$$\mu = \begin{cases} \left(j - \frac{1}{2}\right) g_l + \frac{1}{2} g_s & \text{dacă } j = l + \frac{1}{2}, \\ \frac{j}{j+1}\left[\left(j + \frac{3}{2}\right) g_l - \frac{1}{2} g_s\right] & \text{dacă } j = l - \frac{1}{2}, \end{cases} \tag{6.12}$$

unde factorii giromagnetici orbital g_l şi de spin g_s au valorile

$$g_s \text{ (proton)} = 5{,}5855\ \mu_n,$$

$$g_s \text{ (neutron)} = -3{,}8256\ \mu_n,$$

$$g_l \text{ (proton)} = \frac{eh}{2Mc} = \mu_n, \tag{6.13}$$

$$g_l \text{ (neutron)} = 0.$$

Dacă reprezentăm grafic pentru diferite valori ale lui j cele două funcţii (6.12) şi unim prin drepte punctele rezultate, găsim pentru protoni şi neutroni cîte două curbe, numite linii Schmidt.

În figura 6.2 sînt reprezentate valorile experimentale ale momentelor magnetice ale nucleelor impare cu număr impar de protoni, iar în figura 6.3 sînt reprezentate valorile experimentale ale nucleelor impare de neutroni, indicîndu-se în ambele cazuri liniile Schmidt.

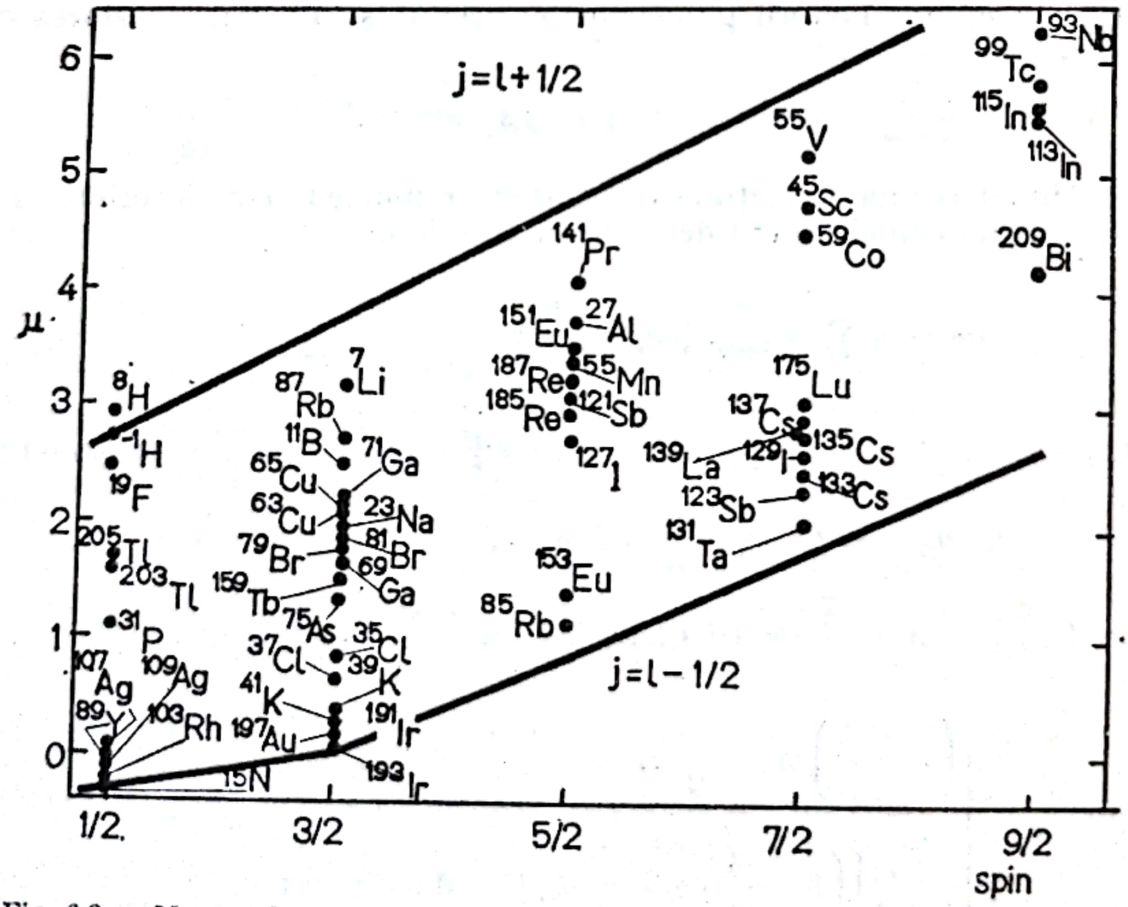


Fig. 6.2. — Momentele magnetice ale nucleelor impare cu număr impar de protoni.

Datele experimentale arată că majoritatea nucleelor impare sînt, în general, apropiate de una din liniile Schmidt, valorile lor abătîndu-se de la aceste linii cu 1/2 pînă la 3/2 magnetoni nucleari, și că, cu excepția

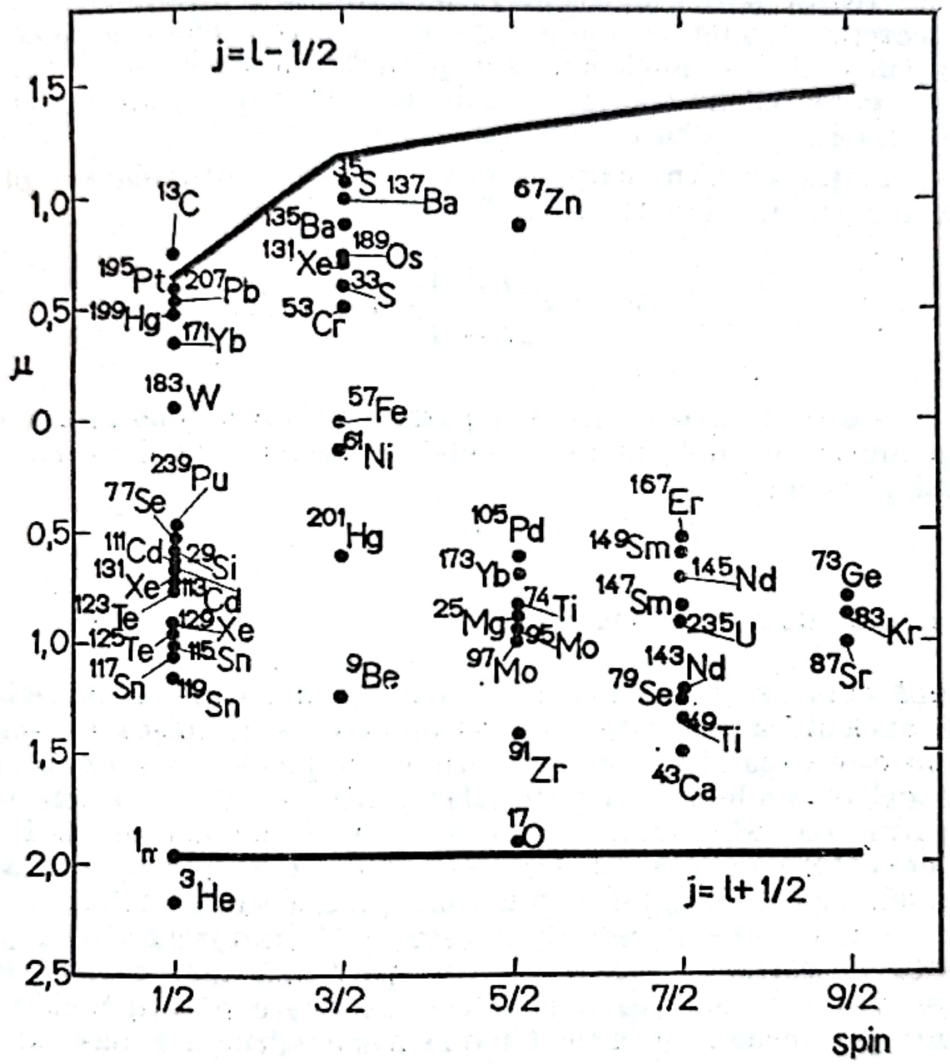


Fig. 6.3. — Momentele magnetice ale nucleelor impare cu număr impar de neutroni.

nucleelor ușoare ^{3}H, ^{3}He, ^{15}N și ^{13}C, valorile momentelor magnetice sînt situate între cele două linii Schmidt. Deviațiile de mai sus au arătat că modelul uniparticulă este limitat, de unde rezultă că trebuie luate în considerare toate configurațiile posibile ale nucleonilor din păturile deschise.

Comparația cu datele experimentale permite obținerea de informații asupra forțelor efective dintre nucleoni. Calculele arată că aceste

forţe efective depind de nivelele uniparticulă luate în consideraţie. Acest rezultat a putut fi înţeles numai recent, pe baza calculelor realiste în nucleu.

Considerînd numai interacţiunile reziduale (adică diferenţa dintre potenţialul realist a doi nucleoni şi potenţialul central), s-a arătat că valorile teoretice depind de configuraţia dată. Astfel s-a ajuns la concluzia că potenţialele dintre nucleonii din păturile deschise se obţin numai renormînd potenţialele reziduale realiste, datorită excitaţiilor virtuale ale nucleonilor din păturile închise.

Comparaţia cu experienţa a momentelor cuadrupolare Q obţinute pe baza modelului uniparticulă:

$$Q = -\frac{2I-1}{2I+1}<r^2>, \tag{6.14}$$

unde $<r^2>$ este valoarea medie a pătratului razei nucleare, a indicat existenţa nucleelor deformate stabile, concluzie similară cu cea a modelului picătură.

6.2.3. MODELUL ROTAŢIONAL

După cum am văzut mai sus, modelul în pături al nucleului care tratează nucleul ca un sistem de fermioni care se mişcă într-un cîmp central nu este capabil să dea o descriere completă a proprietăţilor sale. Acest model este adecvat în particular pentru cazul nucleelor compuse dintr-o pătură închisă şi unul sau mai mulţi nucleoni adiţionali. În configuraţia de pătură închisă, nucleul este sferic şi se presupune că adăugarea unuia sau mai multor nucleoni produce doar deformaţii mici. În realitate, nucleele sînt deformate esenţial de la forma sferică şi devin importante mişcările colective la care participă mai mulţi nucleoni. Rainwater [3] a sugerat că particulele exterioare păturii închise deformează întregul nucleu, astfel încît momentul cuadrupolar măsurat rezultă din deformarea colectivă a mai multor orbite.

Valorile mari ale momentelor cuadrupolare conduc astfel la modelul rotaţional al nucleului, bazat pe ipoteza că nucleonii se mişcă într-un cîmp deformat cu simetrie axială, iar întreg nucleul se roteşte în jurul unei axe perpendiculare pe axa de simetrie.

Schema de cuplare pentru nucleele deformate este descrisă de vectorul cuantic $\boldsymbol{I}$ şi proiecţiile sale K şi M (fig. 6.4). Aici I este momentul cinetic total, M componenta lui I într-o direcţie fixă arbitrară, iar K componenta lui I de-a lungul axei de simetrie z. Componenta lui I perpendiculară pe K este notată cu R şi se datoreşte rotaţiei nucleului ca un întreg.

Scanned with OKEN Scanner

Stările nucleare joase formează diferite benzi rotaționale, fiecare bandă fiind clasificată după o valoare dată a lui K. În cazul nucleelor par-pare, $K = 0$ pentru banda stării fundamentale, modelul rotațional

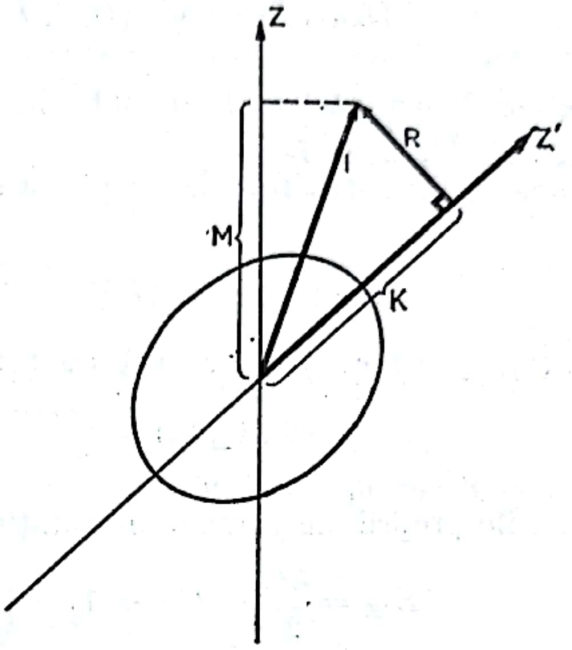


Fig. 6.4. — Schema de cuplare pentru un nucleu deformat.

prezice nivele în această zonă avînd valorile parității spinului 0^+, 2^+, 4^+, 6^+ etc.

Pentru găsirea nivelelor energetice rotaționale vom presupune că rotația nucleului este suficient de lentă ca să putem neglija influența ei asupra nucleonilor din nucleu, astfel încît hamiltonianul modelului rotațional va consta din suma hamiltonienilor de rotație și a mișcării intrinseci și se poate scrie ușor.

Într-adevăr, energia cinetică clasică T a unui solid în rotație se scrie sub forma

$$T = \frac{1}{2}\left(\frac{M_\xi^2}{\mathcal{J}_\xi} + \frac{M_\eta^2}{\mathcal{J}_\eta} + \frac{M_\zeta^2}{\mathcal{J}_\zeta}\right), \tag{6.15}$$

unde $\mathcal{J}_k$ și M_k sînt momentele de inerție, respectiv momentele cinetice față de axele principale de inerție ale solidului ξ, η și ζ.

Cuantificarea mișcării de rotație se face prin transcrierea momentelor cinetice M_k cu operatorii respectivi $\hat{M}_k$. Folosind notația $\hat{M}_k = \hbar\hat{L}_k$, hamiltonianul mișcării de rotație devine

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2}\left\{\frac{1}{\mathcal{J}}(L_\xi^2 + L_\eta^2) + \frac{1}{\mathcal{J}_\zeta}L_\zeta^2\right\}, \tag{6.16}$$

unde $\mathcal{J}$ este momentul total de inerţie, iar $\mathcal{J}_\zeta$ componenta de-a lungul axei O_ζ.

Se poate arăta că acest hamiltonian comută cu următorii operatori:

$$[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{L}^2] = 0 \quad [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{L}_z] = 0 \quad [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{L}_\zeta] = 0, \tag{6.17}$$

de unde conchidem că hamiltonianul $\hat{H}_{\text{rot}}$ admite aceleaşi funcţii proprii ca operatorii $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ şi $\hat{L}_\zeta$.

După cum se ştie, funcţia proprie a acestor operatori este matricea de rotaţie:

$$\mathcal{D}^I_{MK}(\alpha\beta\gamma) = \langle I\,M\,|\,\hat{R}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)\,|I K\rangle, \tag{6.18}$$

unde $\hat{R}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ este operatorul de rotaţie:

$$\hat{R}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = e^{-i\theta_1 J_z} e^{-i\theta_2 J_\eta} e^{-i\theta_3 J_z}, \tag{6.19}$$

de unghiuri Euler θ_1, θ_2 şi θ_3.

Valorile proprii ale energiei de rotaţie sînt date de expresia

$$E_{IK} = \frac{\hbar^2}{2}\left\{\frac{1}{\mathcal{J}} I(I+1) - \left(\frac{1}{\mathcal{J}} - \frac{1}{\mathcal{J}_\zeta}\right) K^2\right\}, \tag{6.20}$$

unde I este momentul cinetic total, iar K proiecţia sa pe axa de simetrie a nucleului.

Astfel spectrul de rotaţie a unui nucleu par-par, cu o proiecţie bine determinată K pe axa de simetrie a nucleului, este de forma

$$E_I \sim I(I+1). \tag{6.21}$$

Cel mai simplu model de cîmp deformat este cel de oscilator armonic tridimensional anizotrop, cu o axă de simetrie cu cuplaj spin-orbită, şi termen pătratic în momentul cinetic, aşa-numitul model Nilsson [4]. Astfel hamiltonianul mişcării intrinseci în sistemul de referinţă legat de nucleu este

$$H_{\text{int}} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta' + \frac{M}{2}[\omega_\perp^2(x'^2 + y'^2) + \omega_z^2 z'^2] + Cls + Dl^2. \tag{6.22}$$

Definind parametrul de deformare prin relaţiile

$$\omega_\perp^2 = \omega_0^2(\delta)\left(1 + \frac{2\delta}{3}\right),$$

$$\omega_z^2 = \omega_0^2(\delta)\left(1 - \frac{4\delta}{3}\right) \tag{6.23}$$

și impunînd condiția ca volumul închis de orice suprafață echipotențială să se conserve, se obține

$$\omega_0(\delta) = \overset{\circ}{\omega}_0 \left(1 - \frac{4\delta^2}{3} - \frac{16}{27}\delta^3\right)^{-1/6}, \tag{6.24}$$

unde prin $\overset{\circ}{\omega}_0$ s-a notat frecvența corespunzătoare nucleului sferic ($\delta = 0$).

Introducînd notațiile

$$x = \frac{x'}{\alpha}, \quad y = \frac{y'}{\alpha}, \quad z = \frac{z'}{\alpha}, \quad \alpha = \left(\frac{\hbar}{M\omega_0}\right)^{1/2},$$

$$\eta = \frac{\delta}{\bar{x}} \frac{\omega_0^2(\delta)}{\overset{\circ}{\omega}_0^2}, \quad \bar{x} = -\frac{C}{2\hbar\overset{\circ}{\omega}_0}, \quad \mu = \frac{2D}{C}, \tag{6.25}$$

hamiltonianul mișcării intrinseci (6.22) poate fi scris sub forma:

$$H = H_0 + \bar{x}\eta\hbar\overset{\circ}{\omega}_0 U - 2\hbar\overset{\circ}{\omega}_0 \bar{x}\, \boldsymbol{ls} - \hbar\overset{\circ}{\omega}_0 \bar{x}\mu\boldsymbol{l}^2, \tag{6.26}$$

unde H_0 este hamiltonianul mișcării unei particule într-un potențial de oscilator armonic izotrop:

$$H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}(-\Delta + r^2), \tag{6.27}$$

iar

$$U = -\frac{4}{3}\sqrt{\frac{\pi}{5}}\, r^2\, Y_{20}. \tag{6.28}$$

Astfel găsirea funcțiilor de undă uniparticulă intrinseci se reduce la diagonalizarea operatorului:

$$\hat{R} = \frac{H - H_0}{\bar{x}\hbar\overset{\circ}{\omega}_0} = \eta U - 2\boldsymbol{ls} - \mu\boldsymbol{l}^2, \tag{6.29}$$

care depinde numai de doi parametri, η și μ.

Baza de diagonalizare a fost aleasă prin sistemul complet de operatori H_0, l^2, l_z și s_z, care comută între ei:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}(-\Delta + r^2)|Nl\,\Lambda\Sigma> = \left(N + \frac{3}{2}\right)|Nl\Lambda\Sigma>, \\
&\hat{\boldsymbol{l}}^2|\,Nl\Lambda\Sigma> = l\,(l+1)\,|Nl\Lambda\Sigma>, \\
&\hat{\boldsymbol{l}}_z|\,Nl\Lambda\Sigma> = \Lambda\,|Nl\Lambda\Sigma>, \\
&\hat{\boldsymbol{s}}_z|\,Nl\,\Lambda\Sigma> = \Sigma\,|Nl\Lambda\Sigma>,
\end{aligned} \tag{6.30}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde N este numărul cuantic principal al oscilatorului armonic izotrop, l numărul cuantic orbital, iar Λ şi Σ proiecţia momentului orbital şi, respectiv, de spin pe axa de simetrie a nucleului.

În această bază, elementele de matrice a operatorilor H_0 şi $\hat{l}^2$ sînt diagonale, iar în cazul operatorului $r^2 Y_{20}$ figurează atît elementele diagonale $N = N'$, cît şi cele nediagonale $N = N' \pm 2$. Nilsson neglijează cuplajul dintre cele două pături de oscilator armonic care diferă prin $2\hbar\omega_0$, considerînd N drept număr cuantic bun.

Singurii operatori care comută cu hamiltonianul (6.26) sînt operatorii de paritate şi al proiecţiei momentului cinetic total pe axa de simetrie a nucleului $\hat{j}_z = \hat{l}_z + \hat{s}_z$ cu numerele cuantice $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Astfel întreaga problemă se reduce la diagonalizarea operatorului $\hat{R}$ pentru un anumit N şi Ω, rezultînd valorile proprii $r_\alpha^{N\Omega}(\eta)$, unde α numerotează soluţiile cu aceiaşi N şi Ω. Valorile proprii ale energiei corespunzătoare hamiltonianului total sînt

$$E_\alpha^{N\Omega} = \left(N + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega_0 + \bar{x}_{\omega_0}^0 \hbar r_\alpha^{N\Omega}. \tag{6.31}$$

Funcţiile de undă corespunzătoare se scriu sub forma

$$\chi_{N\Omega\alpha} = \sum_{l\Lambda\Sigma} a_{l\Lambda} | Nl\Lambda\Sigma >, \quad \text{cu } \Lambda + \Sigma = \Omega \tag{6.32}$$

şi condiţia de normare

$$\sum_{l\Lambda} a_{l\Lambda}^2 = 1. \tag{6.33}$$

În modelul Nilsson se foloseşte o ipoteză similară ipotezei uniparticulă, care constă în presupunerea că în starea fundamentală a nucleelor impare toţi nucleonii de acelaşi tip, cu excepţia ultimului nucleon, sînt grupaţi în perechi cu proiecţiile pe axa de simetrie de semn opus K şi $-K$, formînd un miez care nu influenţează asupra proprietăţilor nucleare.

Astfel, în modelul rotaţional, funcţia de undă totală a unui nucleu impar poate fi scrisă sub forma

$$\psi_{MK}^I \sim \mathcal{D}_{MK}^I \chi_{N\Omega\alpha}, \tag{6.34}$$

unde $\chi_{N\Omega\alpha}$ descrie mişcarea intrinsecă a ultimului nucleon, iar $\mathcal{D}_{MK}^I$ rotaţia nucleului.

Scanned with OKEN Scanner

Momentul cuadrupolar intrinsec în sistemul de coordonate legat de nucleu se obține ușor presupunînd o distribuție de sarcină uniformă într-un elipsoid, avînd parametrul de deformare

$$\varepsilon = \frac{a-b}{r_0}, \quad a > b, \tag{6.35}$$

unde a și b sînt semiaxele elipsoidului, iar r_0 raza sferei corespunzătoare. Într-adevăr, din relația de definiție a momentului cuadrupolar:

$$Q_0 = \int r^2(3\cos^2\theta - 1)\,\rho_e\,dv, \tag{6.36}$$

cu densitatea de sarcină

$$\rho_e = \frac{3Z}{4\pi r_0^3}, \tag{6.37}$$

rezultă

$$Q_0 = \frac{4}{5} Z r_0^2 \varepsilon. \tag{6.38}$$

Parametrul ε este legat de parametrul δ introdus anterior prin relația

$$\frac{4}{3} Z < r^2 > \delta = \frac{4}{5} Z R_z^2 \varepsilon \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right), \tag{6.39}$$

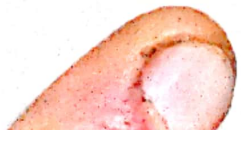
unde R_z este raza coulombiană.

Legătura dintre momentul cuadrupolar în sistemul laboratorului Q și cel intrinsec Q_0 se obține prin scrierea operatorului cuadrupolar în sistemul nuclear cu ajutorul matricelor $\mathcal{D}^I_{MK}$. În final rezultă

$$Q = Q_0 \frac{3K^2 - I(I+1)}{(I+1)(2I+3)}. \tag{6.40}$$

În starea fundamentală $I = K$ avem deci

$$Q = Q_0 \frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+3)}. \tag{6.41}$$



Cunoscînd spinul nucleului I, din măsurătorile de moment cuadrupolar se determină Q_0, respectiv parametrii de deformare ε sau δ.

Deformarea nucleară mai poate fi determinată şi prin măsurarea intensităţii tranziţiilor electromagnetice $E2$ între nivelele aceleiaşi benzi rotaţionale.

Probabilitatea de tranziţie redusă pentru o tranziţie $E2$ dintr-o stare I_i, K la o altă stare I_f, K între nivelele aceleiaşi benzi de rotaţie este dată de [5]

$$B(E2;\ I_i \to I_f) = \frac{5}{16\pi} e^2 Q_0^2 |< I_i 2K0 | I_f K >|^2, \tag{6.42}$$

unde I_i este spinul iniţial, iar I_f spinul final. Pentru tranziţiile de la starea fundamentală la starea excitată în nucleele par-pare avem

$$B(E2;\ 0 \to 2) = \frac{5}{16\pi} e^2 Q_0^2. \tag{6.43}$$

Ţinem să menţionăm că excitaţia coulombiană este o tehnică foarte eficace pentru popularea nivelelor nucleare joase. De aceea vom da expresia secţiunii eficace pentru excitaţia coulombiană pentru o tranziţie $E2$ dedusă de Alder şi colab. [5], care este

$$\sigma_{E2} = C_{E2}(E_{\text{MeV}} - \Delta E_{\text{MeV}})\, B(E2)\, f_{E2}(\eta_i \xi), \tag{6.44}$$

unde

$$C_{E2} = 4{,}819 \left(1 + \frac{A_1}{A_2}\right)^{-2} \frac{A_1}{Z_2^2} \text{ barni},$$

A_1 — numărul de masă al particulei care bombordează,
A_2 — numărul de masă al nucleului ţintă,

$$\Delta E_{\text{MeV}} = \left(1 + \frac{A_1}{A_2}\right)(E_f - E_i),$$

Z_1 — numărul atomic al particulei-proiectil,
Z_2 — numărul atomic al ţintei,
E_{MeV} — energia particulei incidente,

$$\eta_i = \frac{Z_1 Z_2}{2} \left(\frac{A_1}{10{,}008\, E_{\text{MeV}}}\right)^{1/2},$$

$$\xi = \eta_i \left[\left[1 + \frac{\Delta E}{E}\right]^{-1/2} - 1\right],$$

$f_{E2}(\eta_i \xi)$ — factorul de corecţie care rezultă din integrarea după unghiuri.

Prin măsurarea secțiunii eficace σ_{E2} pentru excitarea primei stări a nucleelor par-pare, se poate determina $B(E2,0 \to 2)$, iar de aici momentul cuadrupolar intrinsec pe baza modelului rotațional.

Vom face acum cîteva considerații asupra momentelor magnetice în cadrul modelului rotațional.

Ținînd seama că momentul cinetic total al unui nucleu deformat cu simetrie axială se compune din doi termeni, unul care corespunde mișcării interne și altul mișcării de rotație:

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{K} + \boldsymbol{R}, \tag{6.45}$$

operatorul momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$ se scrie sub forma

$$\boldsymbol{\mu} = g_K \boldsymbol{K} + g_R \boldsymbol{R},$$

unde g_K este factorul giromagnetic care caracterizează mișcarea internă a ultimului nucleon, iar g_R factorul giromagnetic pentru mișcarea de rotație. De aici obținem

$$\mu = \frac{1}{I+1}\left[(g_K - g_R)\, K^2 + g_R I(I+1)\right], \tag{6.46}$$

care pentru starea fundamentală $I = K$ devine

$$\mu = \frac{I^2}{I+1} g_K + \frac{I}{I+1} g_R. \tag{6.47}$$

Nucleele par-pare au $K = 0$, $I = 0$ în starea fundamentală și de aceea μ este în acest caz identic nul. Prima stare excitată a nucleelor par-pare este $I = 2$ și are o expresie simplă pentru momentul magnetic:

$$\mu = 2 g_R \mu_n. \tag{6.48}$$

Factorii giromagnetici mai pot fi obținuți și prin măsurarea intensităților tranzițiilor de dipol magnetic între nivelele aceleiași benzi rotaționale. Astfel avem pentru $K \neq \frac{1}{2}$

$$B(M_1) = \mu^2 (g_K - g_R) K^2 \frac{(I-K)\,(I+K)}{I(2I+1)}. \tag{6.49}$$

Presupunînd un nucleu încărcat în mod uniform, o estimare aproximativă a factorului rotațional g_R pe baza teoriei hidrodinamice $g_R \approx Z/A$ conduce la valoarea $g_R = 0{,}4$ pentru cazul regiunii pămînturilor rare.

Scanned with OKEN Scanner

Această aproximaţie dă valori mai mari decît valorile experimentale, ceea ce arată că trebuie luate în considerare în mod detaliat forţele de interacţiune de împerechere pentru a obţine valori rezonabile ale lui g_R[8]. O metodă analogă cu cea dezvoltată de Bardeen, Cooper şi Schrieffer [6] în teoria supraconductibilităţii a fost aplicată de Belyaev [7] pentru a explica *gap*-ul energetic observat în spectrul nucleelor par-pare şi de Nilsson şi Prior [8] pentru a cerceta influenţa corelării perechilor asupra momentelor de inerţie şi rapoartelor giromagnetice ale nucleelor deformate par-pare.

Pentru a ţine cont de forţele de împerechere se introduce în hamiltonian un termen care reprezintă o interacţiune de distanţă scurtă între perechile de particule. S-a găsit că, deşi cea mai mare contribuţie la energia de împerechere se datoreşte interacţiunilor dintre perechile de particule ale aceluiaşi strat nucleonic, este necesar să se ia în considerare şi interacţiunea de împerechere între particulele diferitelor straturi nucleonice.

În starea fundamentală a nucleelor par-pare, toate particulele sînt împerecheate, fiecare pereche avînd $J = 0$. Pentru a atinge o stare excitată a acestor nuclee este necesar să se furnizeze energia necesară pentru desfacerea perechii, plus energia necesară pentru ridicarea nucleonilor în straturi de energie mai mare. Astfel se poate explica *gap*-ul energetic menţionat mai sus.

Aplicarea teoriei supraconductibilităţii la nucleele deformate par-pare de către Nilsson şi Prior [8] a arătat că luarea în considerare a interacţiunii de împerechere conduce la reducerea momentului de inerţie cu un factor de aproximativ 0,5 faţă de cazul calculării momentului de inerţie pentru o rotaţie rigidă. Calculele lor arată că raportul giromagnetic de rotaţie pentru nucleele par-pare poate fi dat cu o bună aproximaţie de

$$g_R = \frac{\mathcal{J}_p}{\mathcal{J}_p + \mathcal{J}_n}, \tag{6.50}$$

unde $\mathcal{J}_p$ şi $\mathcal{J}_n$ sînt momentele de inerţie pentru protoni şi, repectiv, pentru neutroni. În această aproximaţie, g_R este fracţiunea relativă a momentului total de inerţie, care este produs de curentul colectiv de protoni. Pentru pămînturile rare s-au obţinut valori ceva mai mici decît valoarea clasică Z/A, din cauză că energia de separare protonică este mai mare decît energia de separare neutronică în această regiune.

Greiner [9] a prezentat un model bazat pe presupunerea că distribuţia protonică într-un nucleu este întrucîtva mai puţin deformată decît distribuţia neutronică, deoarece forţa de împerechere care acţionează între protoni este mai mare decît cea care acţionează între neutroni.

Scanned with OKEN Scanner

Din acest motiv, factorii g_R diferă de Z/A și nu mai sînt numere, ci tensori. Factorul rotațional g_R este definit pentru o bandă a stării fundamentale astfel:

$$g_R = \frac{Z}{A}(1 - 2f), \tag{6.51}$$

unde

$$f \approx \frac{N}{A}\left[\frac{B_0(n)}{B_0(p)} - 1\right], \tag{6.52}$$

unde $B_0(n)$ și $B_0(p)$ sînt deformațiile neutronice și protonice, legate prin relația

$$\frac{B_0(p)}{B_0(n)} = \sqrt{\frac{G_n}{G_p}}, \tag{6.53}$$

unde G_n și G_p sînt forțele de împerechere pentru protoni și neutroni. Nilsson și Prior [8] au găsit valorile

$$G_n = 18/A \text{ MeV}, \quad G_p = 25/A \text{ MeV}.$$

6.2.4. MODELUL UNIFICAT

Pornind de la datele experimentale care arată că nucleele atomice posedă atît caracteristici colective care pot fi decrise de modelul picăturii, cît și caracteristici individuale explicate de modelul în pături, Bohr, Mottelson și Pines [10] au dezvoltat modelul unificat al nucleului. Acest model consideră nucleul format dintr-un miez, care poate fi descris prin coordonate colective, și cîteva particule exterioare miezului, care pot fi descrise prin coordonate individuale. Hamiltonianul corespunzător poate fi scris sub forma

$$H = H_{\text{pl}} + H_{\text{col}} + H_{\text{int}}, \tag{6.54}$$

unde primul termen reprezintă hamiltonianul de particule independente al doilea hamiltonianul pentru mișcarea colectivă, iar ultimul corespunde interferenței dintre cele două mișcări, colectivă și individuală.

Termenul de interacțiune H_{int} conduce, în general, la un spectru foarte complicat. În anumite cazuri-limită, spectrul devine relativ simplu. Astfel, dacă H_{int} este mic, el poate fi tratat ca o perturbație, mișcarea colectivă separîndu-se de cea intrinsecă, spectrul respectiv fiind dat într-o primă aproximație de suprapunerea spectrelor modelului-picătură și a celui în pături. Dacă H_{int} este mai mare, se poate arăta că mișcarea se separă într-o mișcare intrinsecă a nucleonilor într-un cîmp deformat,

Scanned with OKEN Scanner

o mişcare de rotaţie a acestui cîmp şi una de vibraţie. Folosind ipoteza adiabatică, funcţia de undă totală a nucleului poate fi scrisă sub forma unui produs :

$$\psi \sim \varphi_{vib}\, \mathcal{D}^{I}_{MK}\, \chi_{N\Omega\alpha}, \tag{6.55}$$

unde φ_{vib} descrie mişcarea de vibraţie, $\mathcal{D}^{I}_{MK}$ mişcarea de rotaţie şi $\chi_{N\Omega\alpha}$ mişcarea intrinsecă a nucleonilor în cîmpul deformat al nucleului. Astfel se regăsesc rezultatele modelului rotaţional al nucleului. Ideea de bază a modelului unificat în cazul cînd H_{int} este mare constă în transcrierea celor cinci coordonate colective α_{2m} cu ajutorul celor trei unghiuri Euler, θ_1, θ_2 şi θ_3, care descriu rotaţia nucleului, şi a încă două coordonate colective, β şi γ care descriu mişcarea de vibraţie.

Ipoteza uzuală este că nucleul posedă o axă de simetrie. Modelul neaxial, dezvoltat de Davîdov presupune că nucleul este de forma unui elipsoid cu toate cele trei axe diferite între ele. Studii mai detaliate privind forma nucleului prin minimalizarea energiei totale a nucleului au arătat că toate nucleele deformate au o axă de simetrie. Problema existenţei unor nuclee neaxiale rămîne deschisă pentru nucleele de tranziţie dintre nucleele sferice şi cele deformate.

Modelul unificat al nucleului, care poate să descrie atît fenomene caracteristice modelului picăturii, cît şi a celui în pături, a permis înţelegerea multor proprietăţi ale nucleului atomic. Totuşi, datele experimentale au arătat că fenomene specific nucleare, ca existenţa unei zone de excitaţie fără nivele intrinseci (*gap*) pentru nucleele par-pare, valorile mari ale momentelor de inerţie, trecerea de la nucleele sferice la cele deformate etc., nu pot fi explicate pe baza acestui model.

Studii detaliate asupra influenţei interacţiunilor reziduale atît în nucleele sferice, cît şi în cele deformate au arătat că fenomenele de mai sus îşi găsesc explicaţia în corelaţiile provocate de aceste interacţiuni reziduale. Astfel interacţiunile reziduale pot fi împărţite în interacţiuni de scurtă distanţă, care grupează nucleonii în perechi, şi corelaţii de lungă distanţă, care grupează orbitele nucleonilor exteriori astfel încît unghiurile dintre orbite să fie minime.

Modelul în pături cu interacţiuni de scurtă distanţă, de împerechere, a dat naştere la modelul suprafluid al nucleului. Transcrierea modelului în pături în formalismul numerelor de ocupare a permis găsirea unei transformări canonice (transformarea Bogoliubov-Valatin) care să transforme sistemul în interacţiune într-un sistem liber de noi particule, numite cvasiparticule. Acest model a reuşit să explice atît *gap*-ul, cît şi valorile momentelor de inerţie.

Includerea în modelul suprafluid a corelaţiilor de lungă distanţă a permis o descriere microscopică a stărilor vibraţionale, adică o descriere în funcţie de mişcările individuale. Astfel trcerea de la nucleele sferice la nucleele deformate a putut fi explicată prin competiţia dintre forţele de scurtă distanţă, care tind să păstreze nucleul în formă sferică, şi forţele de lungă distanţă, care caută să-l deformeze.

Scanned with OKEN Scanner

Studii recente arată progrese încurajatoare privind descrierea microscopică a stărilor rotaționale ale nucleelor deformate, precum și ale nucleelor de tranziție.

Recent a început să fie clarificată legătura dintre aceste tratări semifenomenologice și tratarea cu ajutorul teoriei mai multor corpuri. Astfel calculul elementelor de matrice cu forțe efective cu ajutorul potențialelor realiste renormate de păturile închise a arătat o concordanță încurajatoare cu cele obținute prin tratările semifenomenologice.

În paragrafele următoare vom trece în revistă analiza caracteristicilor nucleare determinate prin efect Mössbauer, variația razei nucleare $\Delta R/R$, datele privitoare la momentele cuadrupolare Q și momentele magnetice μ. Evident că există și alte metode pentru determinarea acestor mărimi și o analiză a acestor date ar trebui făcută pentru totalitatea datelor existente, indiferent de metoda lor de obținere. Această analiză iese însă din cadrul cărții noastre. Noi vom da doar exemple din care să rezulte cum caracteristicile nucleare enumerate, măsurate în experimente Mössbauer, pot fi interpretate în limitele unui model concret.

6.3. VARIAȚIA RAZEI SARCINII NUCLEARE

După cum am văzut în capitolul IV, datorită cunoașterii inexacte a lui $\Delta|\psi(0)|^2$, valoarea absolută a lui $\Delta<R^2>$ este destul de nesigură, și această imprecizie ne limitează de cele mai multe ori doar la discuții cu privire la comportarea generală. Pe de altă parte, modelele teoretice care permit calculul lui $\Delta<R^2>$ pentru tranzițiile izomerice sînt de asemenea într-un stadiu destul de înapoiat, încît sîntem adesea mulțumiți dacă este reprodus doar ordinul de mărime a lui $\Delta<R^2>$.

După cum se știe, deplasarea izomerică permite determinarea variației relative a mediei pătratului razei sarcinii nucleare, ca urmare a excitațiilor de joasă energie, pînă la o valoare-limită în jur de 10^{-5}.

O metodă adecvată pentru determinarea lui $\Delta<R^2>$ se bazează pe măsurarea raportului deplasărilor izomerice pentru două tranziții gama A și B la izotopi ai aceluiași element. Făcînd uz de formula (4.27), care dă expresia deplasării izomerice pentru două nuclee identice aflate în două stări nucleare și vecinătăți diferite, găsim pentru raportul deplasării izomerice a două tranziții A și B ale aceluiași element în doi compuși expresia

$$\frac{\delta_A}{\delta_B} = \frac{[<R_e^2> - <R_f^2>]_A}{[<R_e^2> - <R_f^2>]_B}, \tag{6.56}$$

Se procedează în mod convenabil în două etape: mai întîi se măsoară raporturile lui $\Delta<R^2>$ pentru tranzițiile γ într-un element, iar apoi se testează consistența deplasărilor izomerice măsurate. Evident că efectele de polarizare pot modifica valoarea dedusă a lui $\Delta<R^2>$ și ele trebuie luate în considerare.

Scanned with OKEN Scanner

O instalaţie foarte adecvată pentru măsurarea deplasărilor izomerice mici şi a raporturilor acestor deplasări a fost descrisă în capitolul II (vezi fig. 2.13), cu ajutorul căreia se pot ridica simultan spectrele pentru trei absorbanţi diferiţi la 4,2 K. Această tehnică elimină toate deplasările experimentale care pot fi introduse dacă s-ar utiliza consecutiv diferiţi absorbanţi. Dacă se reprezintă deplasarea izomerică a tranziţiei A în funcţie de deplasarea izomerică a tranziţiei B, toate punctele trebuie să fie situate pe o linie dreaptă după cum rezultă din formula (6.56), din panta căreia se poate deduce $\delta <R^2>_A/\delta <R^2>_B$. În acelaşi timp, situarea pe o dreaptă reprezintă un test riguros pentru stabilirea faptului că nu se introduce nici o deplasare din cauza asimetriilor în forma liniilor datorită nerezolvării despicărilor cuadrupolare şi a efectelor de relaxare. În figurile 6.5 şi 6.6 sînt date ca exemplu măsurătorile pentru gadoliniu

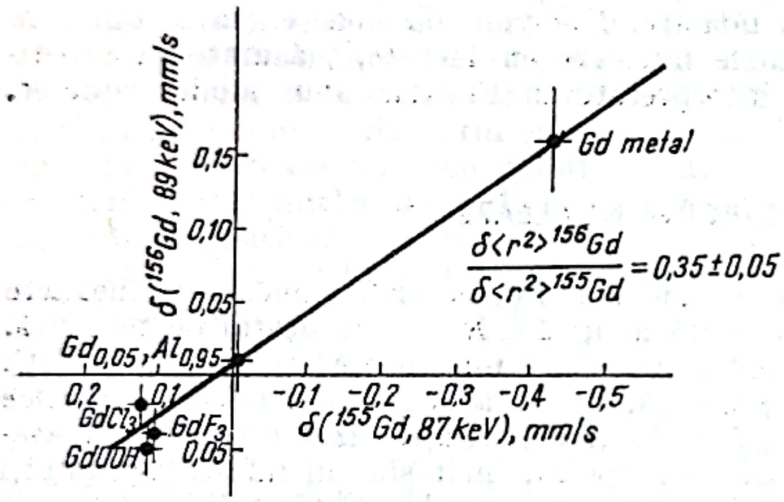


Fig. 6.5. — Deplasările izomerice pentru tranziţia de 87 keV în ^{155}Gd în funcţie de cele ale tranziţiei de 89 keV în ^{155}Gd pentru diferiţi absorbanţi.

(^{156}Gd, 89 keV; ^{155}Gd, 87 keV), iterbiu (^{170}Yb, 84 keV; ^{171}Yb, 67 keV), extrase din lucrarea lui Kienle [11].

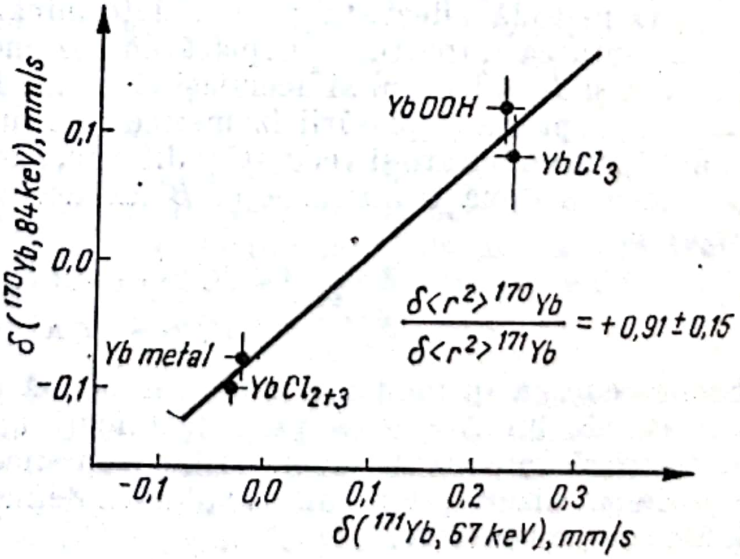


Fig. 6.6. — Deplasările izomerice pentru tranziţia de 67 keV în ^{171}Yb în funcţie de cele ale tranziţiei de 84 keV în ^{170}Yb pentru diferiţi absorbanţi.

Scanned with OKEN Scanner

Vom încerca acum să prezentăm anumite rezultate sistematice relativ la variația razei nucleare atît în cazul tranzițiilor γ însoțite de schimbarea configurației nucleonice (tranziții uniparticulă), cît și al stărilor nucleare de joasă energie care aparțin benzii de rotație și în care întreaga materie nucleară este excitată colectiv. Vom vedea că mărimea $\Delta<R^2>/<R^2>$ este foarte sensibilă la parametrii modelelor nucleare și permite uneori să se limiteze alegerea lor.

În cazul tranzițiilor rotaționale, este de așteptat în aproximația de ordinul zero ca $\Delta<R^2>$ să se anuleze, întrucît configurația nucleonică rămîne neschimbată. Observarea însă a unei valori finite a lui $\Delta<R^2>$ în tranzițiile colective permite o testare directă a efectelor neadiabatice.

O analiză interesantă a variației razei sarcinii nucleare pentru două stări ale nucleului a fost efectuată de Uher și Sorensen [12]. Ei au presupus că sistemul nuclear poate fi tratat ca un miez plus cîțiva nucleoni de valență. Miezul este presupus sub forma unei picături de lichid, fiind compresibil și deformabil, pe cînd nucleonii de valență se presupune că interacționează independent cu miezul și între ei prin forțe biparticulă. Prin urmare, funcția de undă nucleară totală este determinată de potențialul mediu, de interacțiunile nucleonilor exteriori cu miezul și de interacțiunile biparticulă reziduale dintre nucleonii de valență. Interacțiunea dintre nucleonii exteriori și miez este descrisă sub forma unei dezvoltări multipolare, din care se reține doar termenul monopolar și cuadrupolar. Primul termen corespunde comprimării și dilatării miezului, adică trecerii de la forma sferică la cea de elipsă.

La calcularea razei pătratice medii a nucleului se ține cont de schimbarea distribuției nucleonilor, provocată de polarizarea monopolară și cuadrupolară a miezului. Aceasta provoacă, la rîndul său, schimbarea potențialului mediu și, legat de acesta apar schimbări în stările uniparticulă ale nucleonilor exteriori. Pentru a obține funcții de undă uniparticulă realiste s-a ales un potențial mediu de forma

$$\mathcal{U}_\xi(r) = V_\xi(r) - \lambda \frac{1}{(Mc^2)} \frac{1}{r} \frac{\partial V_\xi}{\partial r} \boldsymbol{LS} + \delta_{\xi p} V_c(r), \tag{6.57}$$

unde V_ξ este potențialul spațial Wood-Saxon:

$$V_\xi(r) = - V_{0\xi} \{1 + \exp [(r - R_w)/a]\}^{-1}, \tag{6.58}$$

iar $V_c(r)$ este potențialul rezultat din interacțiunea coulombiană a unui proton cu o sferă uniform încărcată de rază R_e:

$$V_c(r) = \frac{Ze^2}{2R_e}\left[3 - \left(\frac{r}{R_e}\right)^2\right] \qquad r < R_e, \tag{6.59}$$

$$V_c(r) = \frac{Ze^2}{r} \qquad r > R_e,$$

celelalte mărimi care apar în rotațiile (6.57) și (6.58) fiind: $V_{0\xi}$ adîncimea gropii de potențial, R_w raza gropii de potențial, a dimensiunea marginii

difuze, λ intensitatea potenţialului spin-orbită, M masa nucleonului, iar

$$\delta_{\xi p} = \begin{cases} 1 & \text{(proton)}, \\ 0 & \text{(neutron)}. \end{cases}$$

Configuraţia de particule independente ale nucleonilor de valenţă este amestecată dacă se ţine cont de interacţiunea de împerechere şi de cea cuadrupolară. Funcţiile de undă amestecate care rezultă s-au folosit pentru calcularea deplasărilor izotopice şi izomerice ale razelor nucleare.

În figura 6.7 sînt reprezentate valorile teoretice ale lui $(\Delta R/R)$ pentru o serie de nuclee în funcţie de parametrul

(6.60)
$$\gamma_A = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial a}{\partial \Delta}\Big|_{\Delta=0},$$

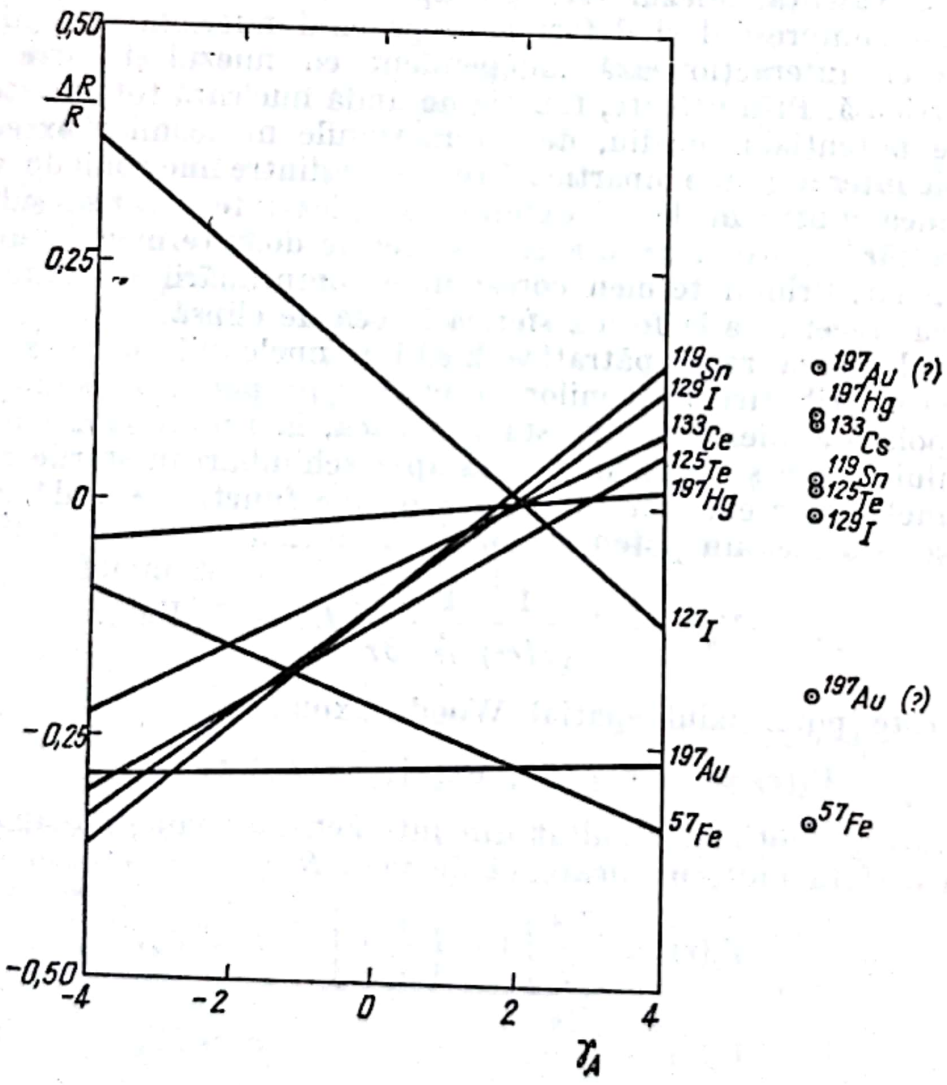


Fig. 6.7. — Dependenţa valorilor teoretice $\frac{\Delta R}{R}$ (în unităţi 1/3A) de parametrul γ_A.

unde Δ este dat de raportul

$$\Delta = \frac{R - R_0}{R_0}, \tag{6.61}$$

care definește abaterea razei medii R a miezului de la valoarea R_0 corespunzătoare energiei minime (la echilibru). Parametrul γ_A caracterizează schimbarea potențialului Woods-Saxon în apropierea suprafeței nucleului, legată de variația volumului la polarizarea miezului. Sînt date rezultatele calculului pentru o valoare dată a coeficientului de compresibilitatea ($K = 150$ A MeV) a miezului. Cercurile din dreapta sînt valori experimentale.

Din grafic se vede că valorile calculate concordă cu cele experimentale pentru valoarea $\gamma_A = 2$.

Pe baza calculelor efectuate de Uher și Sorensen [12], se pot trage cîteva concluzii. La nucleele cu număr impar de neutroni, deplasarea izomerică este mare dacă sînt prezente efecte colective mari și cele două stări au o comportare colectivă diferită. Dacă aceste efecte colective nu sînt prezente, deplasarea este mică și poate fi controlată de efectele monopolare. La nucleele cu număr impar de protoni, deplasarea izomerică depinde atît de efectele colective, cît și de aportul datorit razelor pătratice medii ale nucleonilor exteriori. Dacă raza efectivă este aceeași pentru cele două stări considerate și nu sînt prezente efectele colective, deplasarea izomerică este, probabil, mică. Dacă însă efectele colective sînt prezente și razele efective sînt mult diferite, este posibil să existe o deplasare izomerică foarte mare. Vom da cîteva exemple în acest sens.

În cazul nucleului ^{57}Fe, starea $1/2^-$ are un caracter mai colectiv decît starea $3/2^-$ și calculele arată că mărimea $\Delta R/R$ este condiționată în proporție de 70% de deformarea cuadrupolară, iar restul de 30% este legată de efectele monopolare.

În ^{119}Sn valoarea mai mică a lui $\Delta R/R$ nu se poate explica prin efecte cuadrupolare, ci prin polarizarea monopolară a miezului, datorită neutronilor de valență. Deplasarea se datorește tocmai diferenței razei între cvasiparticulele neutronice $d_{3/2}$ și $s_{1/2}$. În ^{125}Te apar deja efecte colective și starea $1/2^+$ se polarizează ceva mai mult decît starea $3/2^+$, pentru variația razei rezultînd o valoare teoretică apropiată de zero.

În cazul nucleelor cu număr impar de protoni, măsurătorile lui $\Delta R/R$ din deplasarea izomerică pentru stările $7/2^+$ și $5/2^+$ în ^{127}I, ^{129}I și ^{133}Cs conduc la valori mici, ceea ce se explică prin faptul că în toate aceste trei nuclee stările amintite au aproximativ aceeași colectivitate, iar efectele cuadrupolare sînt reduse. Neconcordață cu teoria se obține în cazul nucleului ^{197}Hg la tranziția dintre nivelele $13/2^+$ și $1/2^-$, unde teoretic se așteaptă o deplasare izomerică practic nulă, dar experimental se obține altă valoare, precum și în cazul nucleului de ^{121}Sb, unde pentru perechea de stări $7/2^+$ și $5/2^+$ se obține experimental o valoare foarte mare pentru $\Delta R/R$.

Scanned with OKEN Scanner

Alte calcule au fost efectuate în acelaşi concept general ca şi cel de mai sus de către Belyakov [13], care a evaluat interacţiunea dintre nucleonul de valenţă şi miez folosind teoria sistemelor Fermi finite a lui Migdal.

În tabela 6.2 se face o comparaţie între valorile teoretice ale lui $\Delta < R^2 >$ deduse de Uher şi Sorensen [12] şi Belyakov [13] cu valorile experimentale recente luate din lucrarea lui Kalvius [14].

Tabela 6.2

Compararea valorilor teoretice şi experimentale ale lui $\Delta < R^2 >$ pentru tranziţii uniparticulă în nuclee sferice

Izotop	Energie izomerică, keV	$\Delta<R^2>$ exp 10^{-3} fm² [14]	$\Delta<R^2>$ 10^{-3} fm² [12]	$\Delta<R^2>$ 10^{-3} fm² [13]
^{57}Fe	14	−20	−43	—
^{61}Ni	67	− 5	—	−22
^{83}Kr	9	+13	+33	—
^{119}Sn	24	+ 6	+ 3	− 9
^{121}Sb	37	−32	+ 0,3	—
^{125}Te	35	+ 5	− 3	+ 7
^{127}I	58	−11	− 1	—
^{129}I	29	+14	+ 1,3	+40
^{129}Xe	40	+ 1,5	—	− 4
^{133}Cs	81	4	+ 1	—

După cum rezultă din această tabelă, se observă că valorile teoretice pentru $\Delta<R^2>$ în cazul tranziţiilor uniparticulă în nuclee sferice nu sînt suficient de exacte în momentul actual.

În regiunea dintre ^{121}Sb şi ^{151}Eu avem ocazia să observăm tranziţii uniprotonice între orbitele $2d_{5/2}$ şi $1g_{7/2}$ pentru nouă nuclee. În figura 6.8 este reprezentată valoarea experimentală pentru şase dintre aceste nuclee [14].

Menţionăm că în graficul din figura 6.8 s-au considerat tranziţiile în ^{141}Pr şi ^{151}Eu ca tranziţii de găuri protonice. Variaţia sistematică observată nu a primit deocamdată nici o tratare teoretică.

În cazul tranziţiilor uniparticulă în nuclee puternic deformate, adică al tranziţiilor dintre stările fundamentale a două zone rotaţionale diferite, s-au dedus valori pentru $\Delta<R^2>$ de Steichele [15], folosind potenţiale Woods-Saxon, şi de către Speth [16], pe baza teoriei sistemelor Fermi finite. În tabela 6.3 se face o comparaţie a valorilor teoretice deduse de aceşti autori cu valorile experimentale extrase din [14].

După cum rezultă de aici, calculele lui Speth dau rezultate destul de acceptabile, cu excepţia ^{161}Dy, pentru care se obţin valori teoretice mult mai mari decît cele experimentale.

Ne vom referi acum la tranziţiile rotaţionale ale nucleelor, reamintind că prin determinarea lui $\Delta<R^2>$ se speră să se înţeleagă anumite detalii fine ale dinamicii rotaţiei nucleelor. Pentru cazul tranziţiilor $2^+ \rightarrow 0^+$ în nuclee puternic deformate, Marshalek [17] a efectuat calcule

pentru $\Delta<R^2>$, folosind un model selfconsistent *cranking model* în contextul teoriei Hartree-Fock-Bogoliubov. Marshalek consideră trei cauze răspunzătoare pentru variația razei nucleare :

a) dilatarea centrifugală ;

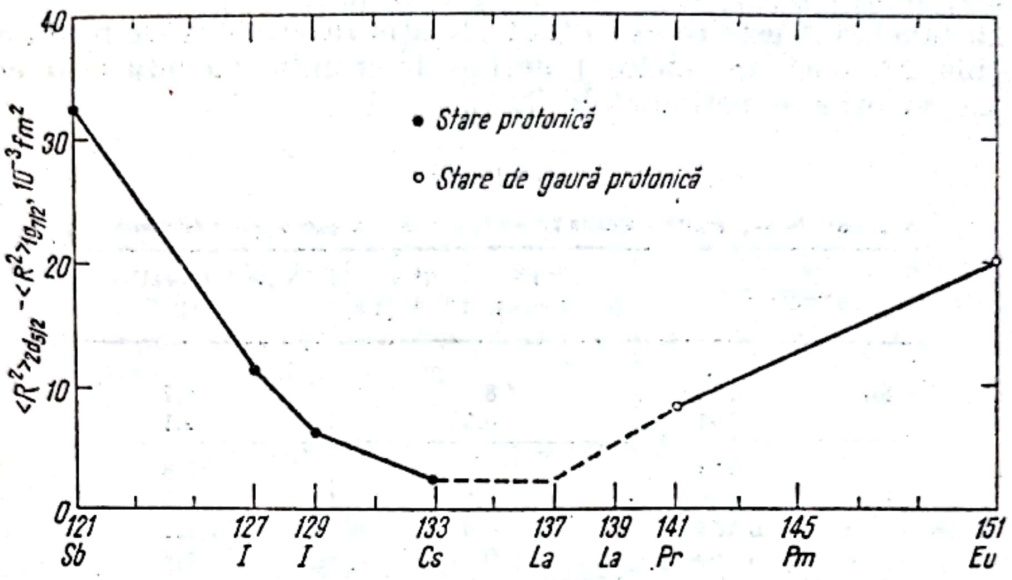


Fig. 6.8. — Variația razei pătratice medii pentru tranziții între stările $2d_{5/2}$ și $1g_{7/2}$ pentru cîteva nuclee, determinate prin efect Mössbauer.

b) efectul forței Coriolis asupra mișcării cvaziparticulei independente și

c) atenuarea corelației de împerechere prin forțe Coriolis.

El a calculat $\Delta<R^2>/<R>^2$ pentru o serie de nuclee cu $152 \leqslant A \leqslant 186$ și $230 \leqslant A \leqslant 244$, obținînd un ordin de mărime corect

Tabela 6.3

Compararea valorilor teoretice și experimentale a lui $\Delta<R^2>$ pentru tranziții uniparticulă în nuclee puternic deformate

Izotop	Energie izomerică, keV	$\Delta<R^2>$ exp 10^{-3} fm^2 [14]	$\Delta<R^2>$ 10^{-3} fm^2 [15]	$\Delta<R^2>$ 10^{-3} fm^2 [16]
^{151}Eu	21	+ 18	− 7	+11
^{153}Eu	97	− 94	−122	−50
	103	−102	+ 9	−57
^{155}Gd	87	− 6	−	− 8
^{157}Gd	64	+ 13	−	+15
^{161}Dy	26	+ 7	−	+42
	75	+ 8	−	+38
^{197}Au	77	+ 2	−	−

pentru variația razei sarcinii nucleare. Concluzia cea mai importantă care rezultă din aceste calcule este că variația razei se datorește în majoritatea cazurilor dilatării centrifugale a nucleului. Totuși, efectul forței

Coriolis asupra mişcării cvasiparticulei independente nu este de neglijat, fiind de obicei de ordinul a 25%, iar uneori aproape 50% din efectul total în cazurile cînd dilatarea este mică. Ultimul factor, atenuarea corelaţiei de împerechere prin forţe Coriolis, aduce o contribuţie în general negativă, foarte mică în majoritatea cazurilor.

În tabela 6.4 este reprezentată variaţia razei pătratice medii pentru tranziţiile $2^+ \to 0^+$ în nuclee puternic deformate, făcîndu-se o comparaţie cu valorile experimentale [14]:

Tabela 6.4

$\Delta\langle R^2\rangle/\langle R^2\rangle$ pentru tranziţia $2^+ \to 0^+$ în nuclee par-pare puternic deformate

Izotop		$\Delta\langle R^4\rangle/\langle R^2\rangle$ (exp) unit. 10^{-4} [14]	Valori teoretice [17]
Sm	152	8	19,7
	154	0,5	2,1
Gd	154	10	8,8
	156	1,5	1,6
	158	0,3	1,1
	160	0,2	0,8
Yb	170	0,7	1,3
	172	0,3	1,5
	174	0,3	1,2
Hf	176	0,6	1,9
	178	0,3	1,3
	180	0,3	1,3
W	182	−0,4	2,4
	184	+0,1	2,9
	186	+0,1	5,5
U	238	$\leqslant \lvert 0{,}1 \rvert$	0,09

După cum rezultă din tabela 6.4, deşi valorile absolute ale lui $\Delta\langle R^2\rangle$ deduse de Marshalek sînt, în medie, mai mari de vreo trei ori faţă de valorile experimentale, mersul general al variaţiei razei este bine reprodus în regiunea pentru $A < 180$. Pentru a doua regiune a nucleelor puternic deformate, $A \geqslant 220$, nu există date detaliate relativ la $\Delta\langle R^2\rangle$ pentru nuclee par-pare. Valoarea dată în tabelă pentru ^{238}U concordă însă cu valoarea găsită de Marshalek, confirmînd prezicerea că dilatarea centrifugală devine aproape neglijabilă pentru aceste nuclee.

În ceea ce priveşte legătura dintre variaţia razei nucleare şi variaţia deformării, menţionăm că teoria lui Marshalek nu se verifică cantitativ. Folosind un model microscopic al rotaţiei nucleare, acelaşi autor [18] a dedus variaţia parametrilor de deformare provocată de dilatarea centrifugală. Valorile teoretice astfel deduse sînt mai mari însă cu un factor 3 pînă la 7 decît rezultatele experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

Un alt mod de a considera efectele neadiabatice ale rotației nucleare este acela de a utiliza valorile măsurate ale lui $\Delta<R^2>/<R^2>$ pentru a evalua creșterea momentului de inerție datorită dilatării centrifugale. Presupunînd că $\Delta<R^2>$ este provocat de variația deformării β a unui nucleu axial-simetric de volum constant, se deduce relația

$$\frac{\partial\beta}{\beta}=\left(\frac{2\pi}{5\beta^2}\right)\frac{\Delta<R^2>}{<R^2>}. \tag{6.62}$$

Pe de altă parte, spectrul energetic al unui rotator pur este dat de $E_I=(\hbar^2/2J)\,I\,(I+1)$, unde J este momentul de inerție. Datorită prezenței efectelor neadiabatice J se va modifica odată cu creșterea excitației rotaționale. Spectrul energetic va putea fi decris fenomenologic, introducînd termeni de ordin superior [19]:

$$E_I=(\hbar^2/2J)\,I(I+1)+BI^2(I+1)^2+\ldots \tag{6.63}$$

Potrivirea distanțelor reale ale nivelelor rotaționale cu ecuația (6.63) permite determinarea coeficientului B. Acesta poate fi legat de variația momentului de inerție și se poate extrage $(\partial J/J)_E$ din energiile rotaționale. Deducînd $\partial J/\partial\beta$ din modelul microscopic al nucleului rotitor (vezi mai sus) și găsind $\partial\beta/\beta$ din $\Delta<R^2>$ măsurat experimental, se poate deduce $(\partial J/J)_\beta$, datorită schimbării în deformație. În general, s-a găsit că $(\partial J/J)_\beta$ este cu aproximativ un ordin de mărime mai mic decît $(\partial J/J)_E$, ceea ce arată clar că dilatarea centrifugală nu poate fi răspunzătoare pentru abaterea spectrului energetic de la o comportare rotațională pură.

În concluzie, sperăm că prin cele de mai sus am demonstrat că determinările lui $\Delta<R^2>$ cu ajutorul efectului Mössbauer permit înțelegerea unor efecte de structură nucleară care conduc la variația razei sarcinii la excitații de joasă energie. Studierea efectelor neadiabatice la tranzițiile rotaționale poate fi întreprinsă de asemenea cu un oarecare succes, această metodă devenind un interesant instrument de cercetare.

6.4. MOMENTE CUADRUPOLARE

Pentru determinarea momentelor nucleare ale stării fundamentale ale nucleelor se folosesc cu mult succes și cu o mare exactitate metodele spectroscopiei nucleare în domeniul frecvențelor înalte, ca inducția nucleară, rezonanța magnetică nucleară, metoda lui Rabi etc. Utilizarea efectului Mössbauer în acest scop se face cu o precizie mult mai mică, de obicei cu circa un ordin de mărime. Momentele nucleare ale stărilor excitate pot fi determinare prin metoda corelației unghiulare perturbate după dezintegrare β sau emisie γ, după excitații coulombiene sau reacții

Scanned with OKEN Scanner

nucleare. Pentru determinarea momentului nuclear al stării excitate este necesară cunoaşterea cîmpului la nucleu, ceea ce în cazul efectului Mössbauer adesea reprezintă o problemă. Cu toate acestea efectul Mössbauer este foarte util pentru măsurarea raporturilor foarte precise ale momentelor cuadrupolare.

Vom examina în cele ce urmează, unele concluzii interesante care pot fi degajate din datele relative la momentele cuadrupolare. Drept un prim exemplu, vom reda în figura 6.9 momentele cuadrupolare ale stărilor $7/2^+$ şi $5/2^+$ la izotopii iodului cu număr par de neutroni [20], în funcţie de numărul de neutroni.

După cum se observă din figura 6.9, pe măsura umplerii stratului de neutroni cu perechi de neutroni, valorile absolute ale momentelor cuadrupolare se micşorează liniar pentru ambele stări, iar valorile extrapolate la $N = 82$, adică spre stratul neutronic complet se apropie de valorile calculate în aproximaţia uniparticulă. Menţionăm că valorile teoretice deduse de Kisslinger şi Sorensen [21] prin luarea în considerare a interacţiunii de împerechere şi a interacţiunii cuadrupolare de distanţă lungă a nucleonilor nepereche cu miezul, dau o variaţie neliniară cu numărul de neutroni şi nu se verifică cantitativ cu valorile experimentale.

Valoarea extrapolată $|Q_{7/2}|$ pentru nivelul $7/2^+$ la $N = 82$ coincide bine cu valoarea corespunzătoare modelului uniparticulă $Q = -0{,}11$ barni, dar valoarea extrapolată $|Q_{5/2}|$ pentru starea $5/2^+$ se dovedeşte a fi mult mai mare. Aceasta arată că cei trei protoni situaţi deasupra stratului protonic închis $Z = 50$, care determină valoarea lui Q sînt legaţi astfel încît ei dau $|Q_{7/2}| < |Q_{5/2}|$. Calculele lui Kisslinger şi Sorensen nu conduc la acest rezultat, ci la rezultatul invers $|Q_{7/2}| > |Q_{5/2}|$.

Este interesant de amintit că raporturile momentelor cuadrupolare se pot determina şi din raporturile elementelor de matrice a tranziţiei cuadrupolare $B(E2)$ (vezi relaţia (6.42)) şi ele pot fi comparate cu valorile determinate din experimente Mössbauer directe.

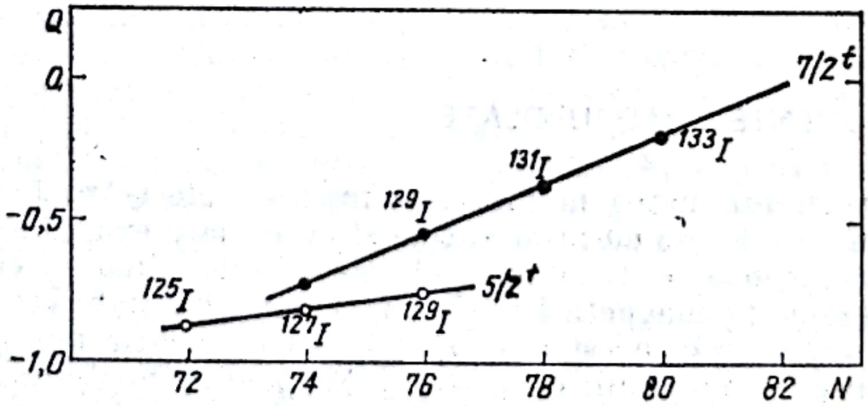


Fig. 6.9.—Dependenţa momentelor cuadrupolare de numărul neutronilor pentru stările $7/2^+$ şi $5/2^+$ pentru izotopii iodului.

În tabele 6.5 se face o comparație a raporturilor momentelor cuadrupolare a stării rotaționale 2^+ cu raporturile elementelor de matrice corespunzătoare a tranziției $E2$ în cazul izotopilor hafniului [22] și ai wolframului [23].

Tabela 6.5

Compararea rapoartelor momentelor cuadrupolare cu rapoartele elementelor de matrice ale tranziției corespunzătoare B $(E2)$

Izotopii	Rezultate din experimente Mössbauer	Rezultate din determinarea lui $B(E2)$
Hafniu	$\frac{Q_{22}^{178}}{Q_{22}^{176}} = 0{,}92 \pm 0{,}02$ $\frac{Q_{22}^{180}}{Q_{22}^{176}} = 0{,}86 \pm 0{,}01$	$\frac{Q_{02}^{178}}{Q_{02}^{176}} = 0{,}92 \pm 0{,}04$ $\frac{Q_{02}^{180}}{Q_{02}^{176}} = 0{,}91 \pm 0{,}04$
Wolfram	$\frac{Q_{22}^{186}}{Q_{22}^{182}} = 0{,}86 \pm 0{,}01$	$\frac{Q_{02}^{186}}{Q_{02}^{182}} = 0{,}94 \pm 0{,}03$

În cadrul unui model colectiv adiabatic ne așteptăm ca cele două rapoarte să fie egale. Se observă o bună concordanță în cazul izotopilor hafniului, dar o diferență surprinzător de mare în cazul wolframului.

Această direcție de investigare care constă în compararea rapoartelor momentelor cuadrupolare cu rapoartele corespunzătoare ale elementelor de matrice $B(E2)$ poate deveni foarte folositoare.

În sfîrșit vom da un alt exemplu care ne arată că măsurarea prin efect Mössbauer a raportului momentelor cuadrupolare poate să ne indice uneori modificarea stării de deformare a nucleului. Astfel, măsurătorile momentelor cuadrupolare ale izotopilor ^{129}Xe și ^{131}Xe [24] în compușii $^{131}XeF_4$ și $^{129}XeF_4$ dau pentru raportul momentelor cuadrupolare al nivelelor $3/2^+$ în acești izotopi

$$Q_{3/2}^{129}/Q_{3/2}^{131} = 3{,}45 \pm 0{,}09.$$

O astfel de variație mare a momentelor cuadrupolare arată că avem de a face cu o tranziție în salt de la un nucleu sferic la un nucleu deformat.

6.5. DATE CU PRIVIRE LA MOMENTELE MAGNETICE NUCLEARE

Cu ajutorul efectului Mössbauer s-a determinat un număr relativ mare de momente magnetice (în jur de 40) precum și elementele de matrice ale tranzițiilor de dipol magnetic $M1$ între nivelele rotaționale. Aceste

Tabela 6.6

Valorile experimentale ale lui g_R pentru stările de rotație ale nucleelor par-pare cu spinul 2+ determinate prin efect Mössbauer

Izotopul	Nivelul energetic KeV	g_R *		Bibliografie
^{152}Sm	122	0,416	(25)	[25]
^{154}Sm	82	0,389	(18)	[26]
^{156}Gd	89	0,393	(7)	[27]
^{158}Gd	79,5	0,385	(22)	[28]
^{160}Dy	86,8	0,38	(2)	[29]
		0,37	(4)	[30]
^{162}Dy	80,7	0,364	(23)	[31]
^{164}Dy	73,4	0,336	(14)	[32]
		0,346	(21)	[31]
^{164}Er	91,5	0,353	(10)	[32]
^{166}Er	80,6	0,312	(10)	[33]
		0,310	(15)	[34]
		0,320	(8)	[32]
^{168}Er	79,8	0,33	(2)	[35]
		0,333	(8)	[32]
^{170}Er	84,2	0,319	(11)	[36]
^{170}Yb	84,3	0,335	(5)	[37]
		0,335	(6)	[32]
		0,328	(18)	[38]
^{172}Yb	78,7	0,332	(8)	[32]
^{174}Yb	76,5	0,337	(8)	[32]
		0,338	(15)	[38]
^{176}Yb	82,1	0,381	(16)	[39]
^{182}W	100,0	0,266	(9)	[40]
		0,233	(27)	[41]
^{184}W	111	0,295	(10)	[40]
		0,25	(3)	[41]
^{186}W	123	0,312	(11)	[40]
		0,34	(3)	[41]
^{186}Os	137	0,280	(8)	[42]
		0,320	(15)	[41]
^{188}Os	155	0,305	(14)	[42]
		0,310	(27)	[41]
^{192}Os	206	0,10	(2)	[41]

* *Observație* : în paranteze sînt indicate erorile, de exemplu, 0,38 (2) = 0,38 ± 0,02.

Scanned with OKEN Scanner

date prezintă interes atît pentru explicarea proprietăților magnetice ale nucleelor cît și pentru elucidarea unor aspecte privind dinamica mișcării nucleare.

Pentru teoria nucleelor deformate prezintă interes în primul rînd determinarea factorilor giromagnetici a primelor stări excitate 2^+ în nucleele par-pare. Tehnica experimentală Mössbauer uzuală precum și cea a excitației coulombiene a nivelului Mössbauer conduce după cum vom vedea la rezultate experimentale suficient de precise pentru a permite o comparație detaliată cu teoria. În tabela 6.6 sînt sumarizate o serie de valori experimentale ale lui g_R pentru stările de rotație a nucleelor par-pare cu spinul 2^+ determinate cu ajutorul efectului Mössbauer.

Ne vom opri acum să analizăm ca titlu de exemplu datele privind factorii g_R ai izotopilor iterbiului. În acest caz, compararea datelor obținute prin efect Mössbauer pentru factorul giromagnetic g_R cu valorile teoretice deduse de Nilsson și Prior [8], redată în fig. 6.10 arată o comportare calitativă bună, dar valorile experimentale sînt mult mai mari decît cele teoretice. Reducînd efectul interacțiunii de împerechere în calculele teoretice, valorile teoretice ale raporturilor giromagnetice ar crește în concordanță cu rezultatele experimentale.

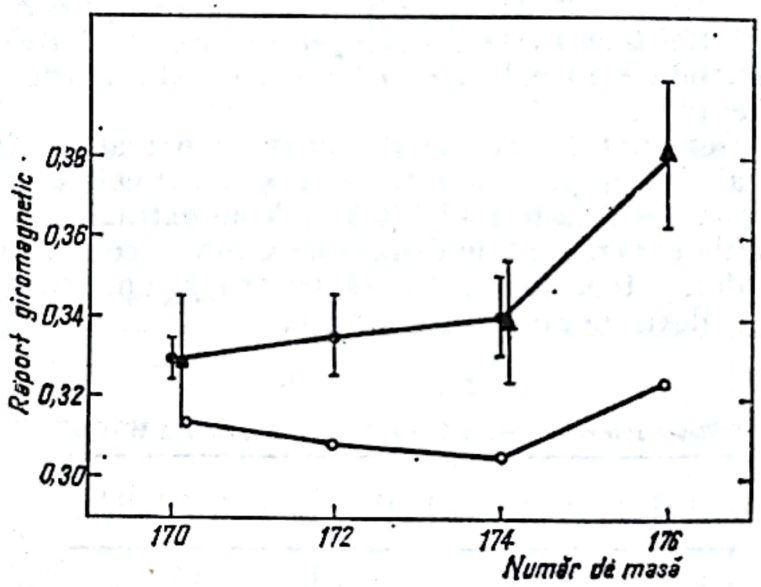


Fig. 6.10. — Raporturile giromagnetice de rotație pentru nucleele par-pare ale iterbiului în funcție de numărul de masă.
● — date Mössbauer [32], [37], ■ — date Mössbauer [43],
▲ — date Mössbauer obținute prin excitație coulombiană [43],
○ — valori teoretice deduse de Nilsson și Prior [8].

Creșterea observată a lui g_R la trecerea de la ^{170}Yb la ^{171}Yb este în concordanță cu măsurătorile momentelor cuadrupolare relative, care indică o creștere a deformării și ca urmare este de așteptat ca efectul de corelare a perechilor să descrească conducînd astfel la valori mai mari pentru raporturile giromagnetice.

Scanned with OKEN Scanner

Momentele de inerţie determinate experimental sînt de asemenea mai mari decît valorile teoretice. În tabela 6.7 sînt redate valorile momentelor de inerţie $\mathcal{J}_p$ şi $\mathcal{J}_n$ pentru nucleele par-pare ale iterbiului calculate utilizînd valorile experimentale pentru momentele de inerţie şi cele ale raporturilor giromagnetice, precum şi valorile teoretice găsite de Nilsson şi Prior [8].

Tabela 6.7

Compararea valorilor teoretice şi experimentale $\mathcal{J}_p$ şi $\mathcal{J}_n$ pentru izotopii par-pari ai iterbiului

Masa atomică	Valori teoretice Nilsson şi Prior [8] în unităţi, MeV^{-1}		Valori experimentale în unităţi, MeV^{-1} [43]	
	$\mathcal{J}_p$	$\mathcal{J}_n$	$\mathcal{J}_p$	$\mathcal{J}_n$
170	20,48	41,07	21,83	44,53
172	21,59	44,35	23,8	47,27
174	22,10	45,15	24,82	48,62
176	21,62	41,41	26,06	42,35

Se observă că valorile experimentale pentru $\mathcal{J}_p$ şi $\mathcal{J}_n$ sînt mai mari cu aproximativ 10% decît cele teoretice ceea ce înseamnă că parametrii *gap*-ului Δ_n şi Δ_p folosiţi în calculele teoretice au fost prea mari, cu aproximativ 10%. Astfel teoria este capabilă să explice rezultatele experimentale dacă se introduce în calcul o reducere, de altfel rezonabilă, la Δ_n şi Δ_p în jur de 10%.

Este de asemenea interesant de făcut o comparaţie între valorile experimentale ale lui g_R pentru izotopii W şi Os şi cele teoretice deduse de Nilsson şi Prior pe baza formulei (6.50). Vom extrage în acest scop din tabela 6.7 valorile experimentale deduse de Chow şi colab. [41] şi le vom compara cu valorile teoretice obţinute pentru g_R amintite mai sus. În tabela 6.8 este dată această comparaţie.

Tabela 6.8

Raporturile giromagnetice ale stărilor 2+ pentru izotopii W şi Os

Izotop	g_R (exp) [41]	g_R (teor) [8]
^{182}W	0,233±0,027	0,23
^{184}W	0,25 ±0,03	0,28
^{186}W	0,34 ±0,03	0,35
^{186}Os	0,32 ±0,015	0,30
^{188}Os	0,310±0,027	0,36
^{192}Os	0,10 ±0,02	—

După cum am amintit în paragraful 6.2.3 Nilsson şi Prior [8] au efectuat calculele momentelor de inerţie în aproximaţia cvaziparticulei prin luarea în considerare a perechilor corelate de tip suprafluid. Suprafluiditatea conduce la aceea că o parte a protonilor şi neutronilor se com-

Scanned with OKEN Scanner

portă ca și cum n-ar lua parte la rotație. Dacă această parte ar reprezenta un procent egal pentru protoni și neutroni, mărimea g_R ar rămîne neschimbată. În realitate energia de împerechere găsită din diferența de masă dintre nucleele pare și impare, este mai mare pentru protoni decît pentru neutroni de aceea Δ_p se micșorează mai mult decît Δ_n (vezi relația 6.50) și pentru g_R se obțin valori mai mici decît Z/A. Din tabela 6.8 se observă o bună concordanță între experiență și teorie, iar pentru izotopii wolframului se observă creșterea prezisă a lui g_R cu creșterea numărului de neutroni, existînd o abatere de la valoarea teoretică în cazul ^{186}Os. Micșorarea bruscă a lui g_R pentru ^{192}Os arată că acest nucleu nu mai este puternic deformat. Acest fapt ne arată că g_R este o mărime sensibilă la modificarea naturii stării.

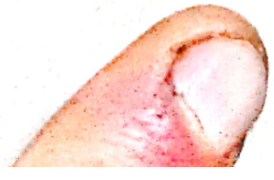
Fără a mai intra în detalii, amintim că analizarea valorilor lui g_R pentru izotopii erbiului [44] arată un mers calitativ în concordanță cu valorile teoretice deduse de Nilsson și Prior [8] bazate pe modelul rotațional prin includerea corelării perechilor, însă, la fel, valorile experimentale ale lui g_R sînt consistent mai mari decît estimările teoretice. De altfel și în cazul izotopilor disprosiului se constată același lucru [11].

În final menționăm că se poate cerceta efectul amestecării benzilor rotaționale în nucleele A — impare, ce se presupune a se datora forței Coriolis prin măsurarea factorilor g și ale elementelor de matrice $M1$ pentru cîțiva membrii ai benzii de rotație. Astfel s-au studiat amănunțit benzile bazate pe orbitele Nilsson $1/2^+$ {411} în ^{169}Tm [45]—[47] și $1/2^-$ {521} în ^{171}Yb [48]. Din experimentele Mössbauer s-a determinat $\mu(3/2)$ al nucleului ^{169}Tm și $\mu(3/2)$, $\mu(5/2)$ și $B(M1;\ 3/2 \to 1/2)$ al nucleului ^{171}Yb. În tabela 6.9 sînt sumarizate aceste rezultate [11].

Tabela 6.9

Proprietățile magnetice ale benzilor rotaționale $K = \frac{1}{2}$ în ^{169}Tm și ^{171}Yb [11].

Cantitate	Valori experimentale $\mu[\mu_n]$; $B(M_1)$ $[\mu_n^2]$	Parametri magnetici	Valori calculate
	^{169}Tm 1/2 {411}		
$\mu_{1/2}$	$-0,229 \pm 0,003$	$g_K = -1,57$	0,229
$\mu_{3/2}$	$0,553 \pm 0,010$	$g_R = 0,406$	0,553
$B(M_1;\ 5/2-3/2)$	$0,13 \pm 0,01$	$b_0 = -0,16$	0,13
$\mu_{5/2}$	$0,61 \pm 0,12$		0,74
$\mu_{7/2}$	$1,31 \pm 0,18$		1,45
$B(M_1;\ 3/2-1/2)$	$0,18 \pm 0,02$		0,11
$B(M_1;\ 7/2-5/2)$	$0,12 \pm 0,02$		0,13
	^{171}Yb 1/2$^-$ {521}		
$\mu_{1/2}$	$0,4930 \pm 0,004$	$g_K = 1,405$	0,4930
$\mu_{3/2}$	$0,349 \pm 0,003$	$g_R = 0,288$	0,349
$\mu_{5/2}$	$1,01 \pm 0,010$	$b_0 = 0,437$	1,01
$B(M_1;\ 3/2-1/2)$	$0,0083 \pm 0,0011$		0,0080
$B(M_1;\ 7/2-5/2)$	$0,0115 \pm 0,0014$		0,0103



Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede din tabela 6.9 toate proprietăţile magnetice cunoscute sînt bine descrise de trei parametrii g_k, b_0 şi g_R din care primii doi depind de funcţiile de undă intrinsece care pot servi pentru compararea cu prezicerile modelului nuclear.

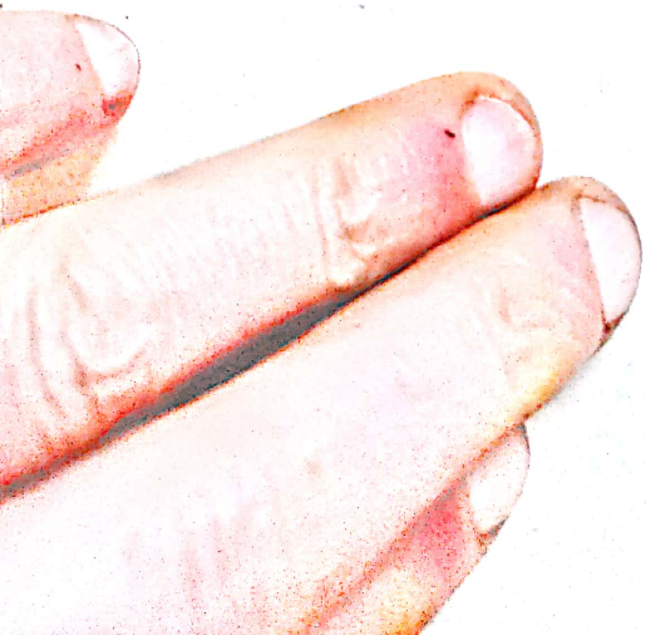
Reţinem în concluzie că informaţiile conţinute în experienţele de efect Mössbauer cu privire la variaţia razei nucleare la tranziţia γ şi momentele cuadrupolare şi magnetice ale stărilor excitate a unor nuclee Mössbauer completează esenţial datele obţinute prin alte metode. În special informaţiile obţinute din variaţia razei sînt unice şi prezintă un mare interes pentru spectroscopia nucleară întrucît compararea acestor date cu cele aşteptate pe baza unor supoziţii despre structura nucleului permite să se facă deduceri cu privire la valabilitatea presupunerilor făcute.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Goeppert Mayer, Phys. Rev., **74**, 235 (1948); **75**, 1969, (1949); **78**, 16 (1950); **78**, 22 (1950).
2. O. Haxel, J. H. D. Jensen, H. Suess, Zs. f. Phys., **128**, 295 (1950).
3. J. Rainwater, Phys. Rev., **79**, 432 (1950).
4. S. G. Nillson, Mat. Fys. Meld., **26**, 16 (1955).
5. K. Alder, A. Bohr, J. Huus, B. Mottelson, A. Winther, Rev. Mod. Phys., **28**, 432 (1956).
6. J. Bardeen, L. N. Cooper, V. R. Schrieffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1959).
7. S. T. Belyaev, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd., **31**, *11* (1959).
8. S. G. Nilsson, O. Prior, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Skr., **32**, *16* (1961).
9. W. Greiner, Nucl. Phys., **80**, 417 (1966).
10. A. Bohr, B. R. Mottelson, D. Pines, Phys. Rev., **110**, 936 (1958).
11. P. Kienle, *Hyperfine Structure and Nuclear Radiation*, Amsterdam, North Holland, 1968, p. 27.
12. R. A. Uher, R. A. Sorensen, Nucl. Phys., **86**, 1 (1966).
13. V. A. Belyakov, Phys. Letters, **16**, 279 (1965).
14. G. M. Kalvius, *Evaluation of Isomer Shifts Aragone National Laboratory*, 60.439, (1970).
15. E. Steichele, Z. Physik, **201**, 331 (1967).
16. J. Speth, Phys. Letters, **28 B**, 625 (1969).
17. E. R. Marshalek, Phys. Rev. Letters, **20**, 214 (1968).
18. E. R. Marshalek, Phys. Rev., **158**, 993 (1967).
19. E. R. Marshalek, J. B. Milanzo, Phys. Rev. Letters, **16**, 190 (1966).
20. D. W. Hafemeister, G. De Pasquali, H. De Waard, Phys. Rev., **135**, B 1089 (1964).
21. L. S. Kisslinger, R. A. Sorensen, Rev. Mod. Phys., **35**, 853 (1963).
22. E. Gerdan, H. J. Körner, J. Lerch, P. Steiner, Z. Naturforschung, **21a**, 947 (1966)
23. P. Person, H. Blumberg, D. Agresti, Phys. Letters, **24**, B 522 (1967).
24. G. I. Perlow Phys. Rev., **135**, B 1102 (1961).
25. U. Atzmony, E. R. Bauminger, D. Froindlich, S. Ofer, Phys. Lett., **26**, B 81 (1968).
26. R. M. Wheeler, U. Atzmony, J. C. Walker, Phys. Rev., **186**, 1280 (1969).
27. B. Person, H. Blumberg, M. Bent, Bull. Amer. Phys. Soc., **13**, 671 (1968).
28. J. Fink, Zs. Phys., **207**, 225 (1967).
29. S. Ofer, M. Rakavy, E. Segal, Nucl. Phys., **69**, 173 (1965).
30. R. L. Cohen, Phys. Rev., **137 A**, 1809 (1965).
31. J. R. Oleson, *Thesis*, John Hopkins Univ., Baltimore, 1968, p. 104.
32. E. Munck, Zs. Phys., **208**, 184 (1968).
33. H. Dobler, G. Petrich, S. Hüfner, P. Kienle, W. Wiedemann, H. Eicher, Phys Lett., **10**, 319 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

34. R. L. Cohen, J. H. Wernick, Phys. Rev., **134 B**, 503 (1964).
35. R. R. Stevens, Jr., J. S. Eck, E. T. Ritter, Y. K. Lee, J. C. Walker, Phys. Rev. **158**, 1118 (1967).
36. I. W. Wiggins, J. C. Walker, Phys. Rev., **177**, 1768 (1969).
37. A. Hüller, W. Wiedemann, P. Kienle, S. Hüfner, Phys. Lett., **15**, 269 (1965).
38. J. S. Eck, Y. K. Lee, J. C. Walker, R. R. Stevens, Jr., Phys. Rev., **156**, 246 (1967).
39. J. S. Eck, Y. K. Lee, J. C. Walker, Bull. Amer. Phys. Soc., **12**, 596 (1967).
40. B. Persson, H. Blumberg, D. Agresti, Phys. Rev., **170**, 1066 (1968).
41 Y. W. Chow, L. Grodzins, P. H. Barrett, Phys. Rev. Lett., **15**, 369 (1965).
42. D. Kucheida, F. Wagner, P. Kienle, Zs. Phys., **216**, 346 (1968).
43. J. S. Eck, *Thesis*, John Hopkins Univ., Baltimore, 1967.
44. D. C. Russel, *Thesis*, Tulane University, 1968.
45. M. Kalvius, P. Kienle, H. Eicher, W. Wiedemann, C. Schuler, Z. Physik, **172**, 231 (1963).
46. I. Nowik, S. Ofer, Phys. Letters. **3**, 192 (1963).
47. R. L. Cohen, Phys. Rev., **134**, A 94 (1964).
48. C. Cünther, E. Kankeleit, Phys. Letters, **22**, 443 (1966).



Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 7

APLICAȚIILE EFECTULUI MÖSSBAUER ÎN FIZICA SOLIDULUI

Informațiile obținute din studiul interacțiunilor hiperfine electrice și magnetice care se manifestă în spectrul Mössbauer, cele referitoare la densitatea sarcinii la nucleu $|\psi^2(0)|$, componentele tensorului gradient cîmp electric — V_{ij} sau cîmpul magnetic efectiv la nucleu H_{ef} pot servi pentru interpretarea atît a unor proprietăți în sensul definit de fizica stării solide, cît și a unor proprietăți metalurgice, chimice, biofizice etc., în funcție de aspectul urmărit și de punctul de vedere adoptat.

În acest capitol nu ne propunem o tratare exhaustivă a aplicațiilor efectului Mössbauer în fizica solidului, ci, pe baza unor exemple concrete, dorim să ilustrăm mai ales posibilitățile pe care le oferă utilizarea efectului Mössbauer în obținerea de informații fizice, uneori unice, alteori complementare față de alte metode spectroscopice. Vom trece astfel în revistă unele aplicații ale efectului Mössbauer în metale și aliaje, compuși intermetalici, ferite, în probleme de studiu a defectelor de iradiere în solide și în probleme de cercetare a mișcării atomilor în solide, urmărind în special cîteva aspecte ale vibrației rețelei cristaline și informațiile pe care le aduce studiul impurităților și al tranzițiilor de fază în substanțe magnetice și feroelectrice.

7.1. EFECTUL MÖSSBAUER ÎN METALE ȘI ALIAJE

7.1.1. INTRODUCERE

Spectroscopia Mössbauer este o metodă de cercetare nedistructivă foarte utilă în studierea metalelor și aliajelor. Aceasta permite punerea în evidență a mai multor faze prezente simultan într-un sistem cu ajutorul descompunerii spectrului de rezonanță în părți caracteristice fiecărei faze a aliajului.

Metalele sînt elemente chimice electropozitive, caracterizate prin conductibilitatea electrică și termică însemnată, luciu, ductibilitate și maleabilitate [1]. Aproape 75% dintre elemente sînt metale. Definiția de sus, prea puțin riguroasă, redă mai degrabă proprietățile fizice ale acestei clase. O definiție mai fidelă prezintă metalele [2] ca materiale cristaline, în care ionii sînt legați indirect prin cîmpul electronilor liberi din jurul lor. Atracția electrostatică dintre sarcinile negative ale electro-

Scanned with OKEN Scanner

nilor şi sarcinile pozitive ale nucleelor este în întregime responsabilă de coeziunea legăturii metalice.

Aliajele sînt sisteme constituite din două sau din mai multe elemente, din care cel puţin unul este metal. Prezenţa în sistem a elementelor în proporţii variabile poate modifica substanţial proprietăţile, în special magnetice şi mecanice, ale metalului de bază sau ale aliajului respectiv.

Starea metalică se clasifică în următoarele tipuri [3]:

1. Metal pur, cu reţeaua cristalină formată dintr-un singur tip de atomi şi avînd temperatura de topire (solidificare) fixă.

2. Amestec mecanic, format din două sau mai multe tipuri de atomi care se întrepătrund, fără a se solubiliza reciproc în starea solidă şi fără a reacţiona chimic.

3. Soluţie solidă, cu reţeaua cristalină formată din două sau din mai multe feluri de atomi, care există într-un interval de concentraţii între limitele de solubilizare reciprocă a componenţilor; soluţiile solide pot fi de mai multe feluri:

a) soluţie solidă de substituţie (înlocuire), în care atomii unui element înlocuiesc în reţeaua metalică pe cel de-al doilea element. Razele atomice ale constituenţilor sînt comparabile;

b) soluţie solidă de întrepătrundere, în care atomii unui metal se aşază între atomii metalului de bază, în reţeaua cristalină a acestuia. Soluţia solidă poate fi saturată sau nu, după cum locurile libere din reţeaua de bază sînt ocupate de elementul nou introdus în întregime sau parţial;

c) soluţie solidă interstiţială, în care atomii unui element (nemetal) ocupă poziţiile interstiţiale în reţeaua metalică. În acest caz, raza atomică a elementului respectiv este mică faţă de raza atomilor reţelei cristaline.

4. Compus intermetalic (compus electronic), care reprezintă un sistem cu o reţea cristalină proprie, în care atomii a două sau mai multe metale intră în proporţii aparent stoechiometrice, fără însă să fie respectată legea valenţelor.

5. Compus chimic (compus definit), avînd reţea cristalină proprie şi un raport bine definit între numărul de atomi ai elementelor constituente, corespunzător proporţiei stoechiometrice. Acesta se topeşte (solidifică) la temperatură bine precizată.

În general, formarea unui aliaj omogen este posibilă dacă variaţia energiei libere a sistemului faţă de energia celor două elemente constituente este negativă, fiind valabilă următoarea ecuaţie:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0, \tag{7.1}$$

unde F este energia liberă Helmholtz, U energia internă, T temperatura absolută şi S entropia.

Analiza relaţiei (7.1) poate conduce la criterii dimensionale interesante, printre care faptul că dimensiunea atomului introdus nu poate depăşi 15% din cea a atomului solvent.

Scanned with OKEN Scanner

Vom trata în acest paragraf numai metalele pure și aliajele metalice binare. Compușii intermetalici vor constitui subiectul de studiu al paragrafului următor.

Dintre proprietățile fizice ale metalelor și aliajelor, o însemnătate deosebită prezintă cele legate de comportarea lor magnetică. Proprietățile magnetice depind de temperatura probei; astfel, deasupra temperaturii Curie, substanțele feromagnetice devin paramagnetice. De asemenea structura cristalină a metalului modifică proprietățile magnetice, de exemplu staniul cristalizat cubic este diamagnetic, cu susceptibilitate atomică $\chi_A = 3{,}6 \cdot 10^{-6}$ u.e.m/cm^3, iar staniul tetragonal este paramagnetic, cu $\chi_A = +\ 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./cm^3 [4]. Paramagnetismul puternic al metalelor din grupele V—VIII B se explică prin existența în rețea a ionilor cu pături electronice interioare incomplete. Prin aliere, metalele magnetice pot forma aliaje nemagnetice în cazul cînd orbitele incomplete (d, f) se completează cu electroni ai partenerului de aliere. De asemenea este posibilă obținerea unor aliaje magnetice din doi componenți nemagnetici (cazul aliajelor Heusler, de exemplu, aliajul Mn + 30% Cu este nemagnetic; aliat cu Al, devine magnetic).

O contribuție esențială a adus efectul Mössbauer în domeniul magnetismului metalelor și aliajelor, datorită, pe de o parte, ușurinței cu care s-au realizat experiențele cu ^{57}Fe, iar pe de altă parte existenței unui număr mare de izotopi Mössbauer ai pămînturilor rare și actinidelor.

7.1.2. EFECTUL MÖSSBAUER LA FIER ȘI ALIAJE PE BAZĂ DE FIER

Studiile cele mai numeroase de efect Mössbauer s-au făcut asupra fierului, atît în rețea de fier metalic pur, cît și în compuși și aliaje. Energia de tranziție scăzută (14,4 keV), timpul de viață mare al nivelului nuclear ($\tau = 0{,}977 \cdot 10^{-7}$ s), perioada de înjumătățire mare a nucleului-părinte ($T_{1/2} = 270$ de zile) și numărul mare de probleme care pot fi atacate au făcut din Fe „favoritul nr. 1" în experiențele Mössbauer. Structura cristalină cubică a fierului metalic simplifică mult aspectul spectrului și calculele, datorită neapariției despicării cuadrupolare.

Vom trece în revistă pe scurt, cîteva aspecte legate de efectul Mössbauer în ^{57}Fe. O primă problemă asupra căreia vom insista este valoarea cîmpului magnetic la nucleul ^{57}Fe în rețeaua de Fe. Prima măsurare a cîmpului magnetic efectiv la nucleu [6] a dat un rezultat $H_{ef} = (333 \pm 10)$ kOe, folosindu-se pentru momentul magnetic al stării fundamentale valoarea $\mu_0 = (0{,}0903 \pm 0{,}007)$ m.n., obținută de Ludwig și Woodbury. Pentru momentul magnetic al stării excitate, autorii au găsit valoarea $\mu_e = -\ (0{,}153 \pm 0{,}004)$ m.n., atrăgînd atenția asupra semnului negativ al momentului magnetic.

Rezultate ulterioare ale acelorași autori [7], unde se determină variația cu temperatura a cîmpului magnetic hiperfin la nucleu (vezi

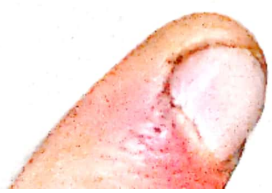


tabela 7.1), dau, la temperatura camerei, o valoare $H_{ef} = (330 \pm 3)$ kOe, cu o eroare sub 1%.

Tabela 7.1

Cîmpul magnetic hiperfin la nucleul de ^{57}Fe la diferite temperaturi

T, K	H_{ef}, kOe	T, K	H_{ef}, kOe
4	338	912,31	226
82	337	1019,2	131
198	334	1039,4	62,4
293	330	1041,6	29,0
717,6	284	1042,1	0

Proporţionalitatea aproximativă a cîmpului magnetic intern cu magnetizarea probei a fost verificată în Fe metalic pînă la temperatura Curie. Figura 7.1 reprezintă raportul $H_{ef}(T)/H_{ef}(0)$ în funcţie de temperatura redusă T/T_c. Curba plină redă dependenţa de temperatură a raportului magnetizării la saturaţie $M(T)/M(0)$, iar punctele reprezintă rezultatele Mössbauer.

Prin plasarea probei de Fe într-un cîmp magnetic exterior s-a determinat cîmpul magnetic efectiv ca fiind antiparalel cu magnetizarea macroscopică. Prin urmare, considerînd în mod convenţional semnul pozitiv pentru magnetizarea macroscopică, cîmpul magnetic la nucleu este negativ, avînd valoarea $H_{ef} = -330$ kOe la $T = 293$ K. Semnul minus nu este o caracteristică numai pentru Fe, întrucît contrar aşteptărilor, pentru un număr mare de materiale magnetice s-a găsit un cîmp magnetic efectiv negativ la nucleu [8].

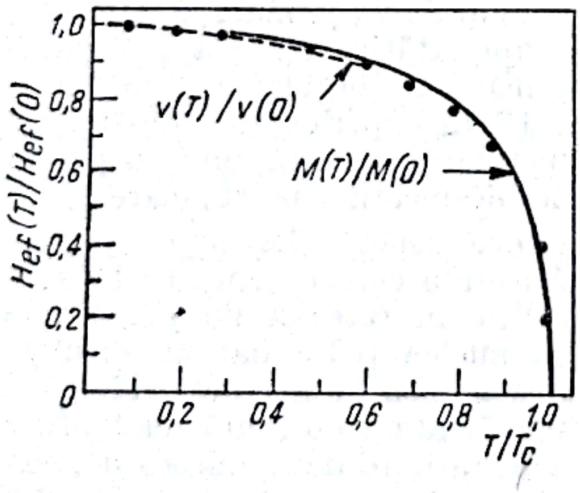


Fig. 7.1. — Variaţia cîmpului magnetic intern $H_{ef}(T)$ normat la valoarea $H_{ef}(0)$ în funcţie de raportul T/T_c. Punctele reprezintă măsurători Mössbauer. Linia continuă reprezintă magnetizarea la saturaţie. Linia superioară reprezintă măsurători RMN [7].

Valoarea negativă a cîmpului magnetic la nucleu se explică, după cum s-a descris în capitolul IV, prin procesul de polarizare a învelişului electronic.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul structurii magnetice hiperfine în Fe metalic a fost urmat în curînd de determinarea cîmpului magnetic la nucleul de ^{57}Fe dispersat în Co și Ni [9] și de studierea aliajelor Fe—Co și Fe—Ni [10], precum și al Fe în Cu-Ni [11].

Valoarea cîmpului magnetic la nucleul ^{57}Fe dispersat în Co și în Ni nu diferă prea mult de valoarea corespunzătoare în fierul metalic. Semnul minus, determinat experimental pentru Fe, se păstrează de asemenea în toate cazurile.

În aliajul Cu-Ni, cîmpul magnetic hiperfin la nucleul impuritate ^{57}Fe variază foarte puțin cu concentrația de Cu în domeniul 0—40% Cu, după care scade brusc la zero (55% Cu, $H_{ef} = 0$). Acest lucru dovedește că în acest caz fierul nu mai prezintă moment magnetic.

Variația mică a deplasării izomerice în acest interval de concentrații a fost interpretată în sensul că banda d a aliajului a fost umplută cu electroni datorită contribuției Cu (s-a adoptat un model de bandă rigidă conform căruia structura de bandă a aliajului este uniformă). Scăderea bruscă a cîmpului magnetic hiperfin la nucleul ^{57}Fe indică însă că modelul de bandă rigidă nu este aplicabil pentru atomii de Fe în aliaje Cu—Ni. Robins, Claus și Beck [12] au arătat că, datorită neconcordanței dintre rezultatele experimentale și cele teoretice, modelul de bandă rigidă ar trebui abandonat în favoarea unui model local, pe baza căruia momentul magnetic al atomului de Ni depinde de numărul atomilor de Cu din vecinătatea de ordinul I și II. Rezultatele obținute de Wertheim și Wernick [11] arată că configurația atomică a Fe într-un aliaj Cu—Ni este foarte apropiată de cea din Fe metalic, fapt care concordă cu comportarea paramagnetică a Fe în Cu, cunoscută din măsurători RMN și de susceptibilitate magnetică. Rezultate asemănătoare cu [11] pentru măsurătorile de deplasări izomerice a obținut și Swartzendruber și Bennett [13] pentru aliaje cu conținut mare de Cu, care au făcut măsurători în cîmp magnetic exterior și au interpretat rezultatele în sensul că dubletul observat la 300 K pentru ^{57}Fe în aliaje cu mai mult de 10% Ni s-ar datora unui cîmp magnetic mic produs de ordonarea magnetică la nucleul ^{57}Fe [14]. Window și Johnson [15], obținînd aceleași rezltate, le-au interpretat admițînd crearea unor momente paramagnetice mari. Aceasta exclude ordonarea magnetică sugerată în [14], iar spectrele în absența cîmpului magnetic sînt interpretate prin interacțiunea cuadrupolară datorită vecinătății necubice a atomilor de Fe în aliaj. Bennett, Swartzendruber și Watson [16] explică spectrele obținute în cîmp magnetic exterior tot prin existența unor momente magnetice mari.

Reluînd determinările interacțiunilor hiperfine pentru ^{57}Fe în aliaje Cu—Ni, Window, Johnson și Longworth [17] interpretează rezultatele în sensul formării unor „ciorchini" (*clusters*) de Fe—Fe și Fe—Ni, care nu pot fi distinși între ei. Tratamentele mecanice sau termice pot influența asupra durabilității acestor „ciorchini"; de exemplu, laminarea probei duce la distrugerea lor. Structura cuadrupolară a liniei la 300 K este explicată prin interacțiunea dintre momentul cuadrupolar nuclear al ^{57}Fe și gradientul cîmpului electric produs de vecinătatea necubică a

Scanned with OKEN Scanner

atomilor de Fe în aliaj. Ipoteza lui Swartzendruber, Benett şi Watson [14] despre ordonarea magnetică, care determină structura de dublet, nu pare să găsească astfel un suport. Deplasările izomerice obţinute în [17] sînt în bună concordanţă cu rezultatele lui Wertheim şi Swartzendruber, arătînd că rezultatele acestor autori sînt tipice pentru aliaje abundente în „ciorchini".

Existenţa acestor „ciorchini", cărora li se asociază momente magnetice mari, nu mai este pusă azi la îndoială, fiind dovedită într-o serie de experienţe prin difracţie neutronică [18]—[20] şi prin măsurători de magnetizare [12], [21].

În cele ce urmează vom prezenta cîteva date referitoare la aliaje ale fierului cu alte elemente. Un sistem care prezintă interes din punct de vedere magnetic este Fe—Al. Momentul magnetic al atomului de Fe depinde de configuraţia vecinilor de ordinul întîi. Atomii de Fe cu trei sau mai puţini atomi de Al vecini de ordinul întîi au momentul magnetic aproape egal cu momentul Fe în fier pur. Atomii de Fe care au patru vecini de ordinul I de Al au $\mu = 1{,}45\ \mu_B$, iar cei care au cinci sau mai mulţi vecini apropiaţi de Al au momentul nul [23].

Sistemul antiferomagnetic FeAl cristalizează în domeniul de concentraţie sub 54% Al în reţea cub cu volum centrat [23]—[24], care poate fi privită ca rezultat al întrepătrunderii a două subreţele cubice simple. În figura 7.2 este redată reţeaua cristalină a aliajului FeAl cu 50% Al.

Prima subreţea este formată numai din fier (Fe_A), fiecare atom de Fe avînd vecinii cei mai apropiaţi atît atomi de fier, cît şi de Al,

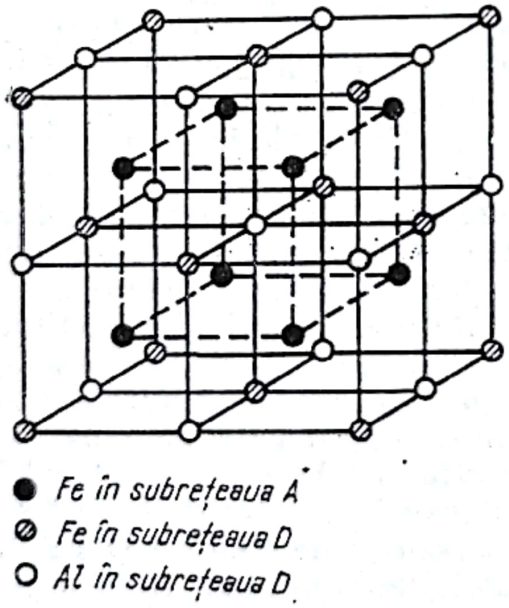


Fig. 7.2. — Structura aliajului FeAl cu 50% Al.

numărul lor variind in funcţie de concentraţia aliajului. A doua subreţea (Fe_D) constă din atomi de Fe şi de Al. Atomii de Fe din subreţeaua D, avînd opt vecini de ordinul întîi de Fe (cei din subreţeaua A), au

momentele magnetice apropiate de cel al Fe pur, în timp ce majoritatea atomilor din subrețeaua A au momentul nul.

Corespunzător celor două poziții diferite ale fierului, spectrele de absorbție ale aliajului FeAl [24] prezintă o structură magnetică hiperfină complicată la 20°C (fig. 7.3); în intervalul 510—650°C peste structura

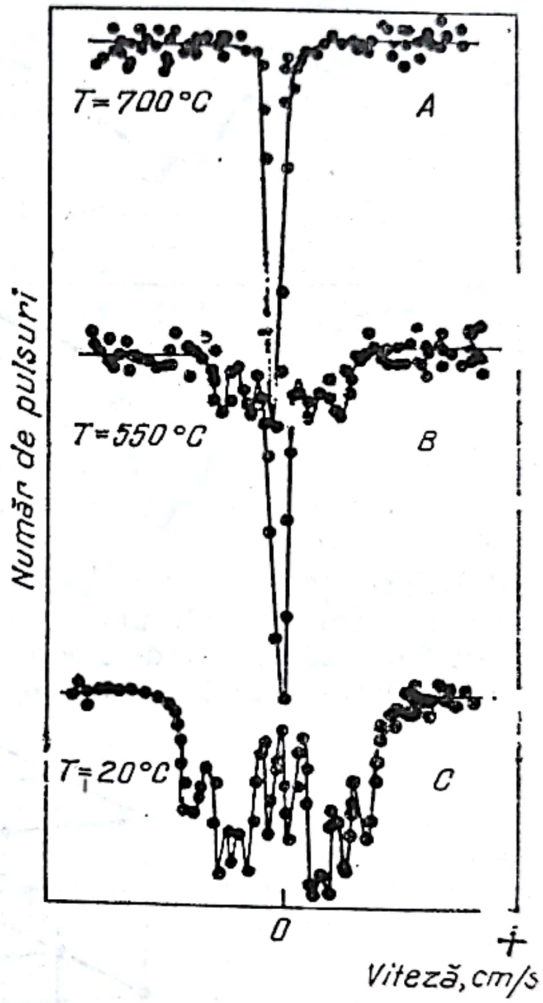


Fig. 7.3. — Spectrele Mössbauer pentru aliajul FeAl cu 24,3% at Al la diferite temperaturi [24].

hiperfină magnetică, care indică prezența unei structuri ordonate magnetic (subrețeaua Fe_A), se suprapune o linie largă, care maschează două din cele șase componente ale spectrului hiperfin obișnuit al Fe; la temperaturi peste 650°C apare o singură linie, evidențiindu-se o dezordine magnetică. Temperaturile de tranziție magnetică dintr-o fază ordonată într-una cu structură dezordonată descresc cu creșterea concentrației de Al [25], datorită micșorării momentului magnetic al atomului de Fe.

Spectrele tipice pentru aliaje antiferomagnetice FeAl la temperaturi scăzute [23] se dau în figura 7.4.

Analizînd dependența interacțiunilor hiperfine la nucleul ^{57}Fe de vecinătatea acestuia, s-au determinat experimental cîmpurile hiperfine

pentru o serie de aliaje ale Fe cu elemente ca Ti, V, Cr, Mn, Co, Ru, Sn, Ga [26], aliaje în care atomul străin intră în concentraţie mult mai mică decît fierul.

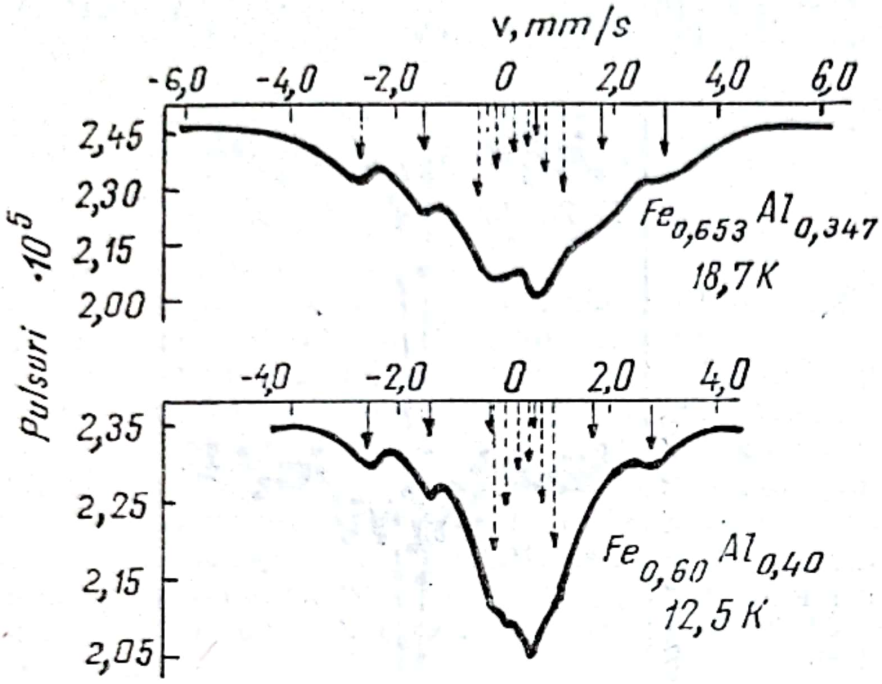


Fig. 7.4. — Spectrele Mössbauer la temperaturi scăzute pentru aliaje FeAl $\downarrow Fe_D$ $\downarrow Fe_A$ [23].

Iniţial, Stearns [27] a arătat că valoarea cîmpului hiperfin la nucleul de Fe în aliajul FeSi depinde numai de vecinii de ordinul I. Fierul şi siliciul formează o serie de faze de aliere, cu singurul compus intermetalic Fe_3Si avînd un conţinut de 25% Si cu o reţea reprezentată în figura 7.5.

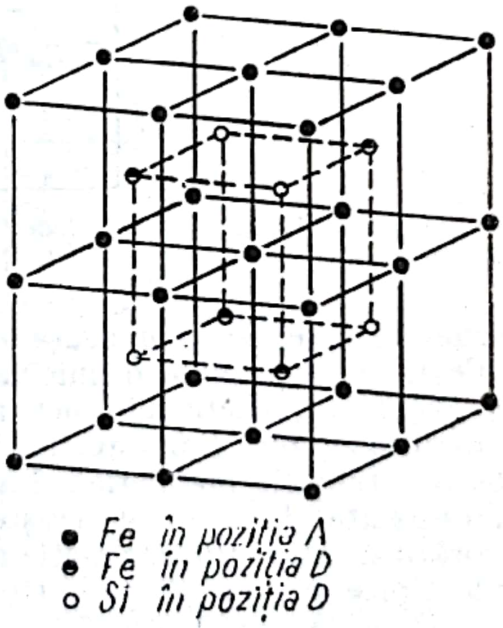


Fig. 7.5. — Celula unitară a aliajului Fe_3Si [27].

Aliajele FeSi cu conţinut mai mic de Si (obţinute prin introducerea în timpul preparării a unei cantităţi de Fe excedentar, care poate ocupa

poziţiile Si din reţeaua cristalină) se caracterizează tot prin două poziţii ale Fe: poziţia A (vezi fig. 7.5), cu atomii de fier care completează cuburile şi care au vecini de ordinul I atît Fe, cît şi Si (în număr variabil în funcţie de concentraţie), şi poziţia D, cu atomii „intruşi" de Fe care ocupă poziţiile Si şi care au întotdeauna opt vecini de Fe. În funcţie de compoziţie, spectrele Mössbauer au o structură hiperfină mai complicată sau mai simplă (fig. 7.6). După cum se vede din figură, aliajul cu 14,7% at. Si conduce la un spectru complex, format din patru sextete, corespunzătoare următoarelor poziţii de Fe:

FeD cu opt vecini de ordinul I de Fe;
FeA_1 cu 7 vecini de ordinul I de Fe şi 1 vecin de ordinul I de Si;
FeA_2 cu 6 vecini de ordinul I de Fe şi 2 vecini de ordinul I de Si;
FeA_3 cu 5 vecini de ordinul I de Fe şi 3 vecini de ordinul I de Si.

Aliajul cu 25% at Si are spectrul format numai din două sextete, corespunzătoare atomilor Fe$_A$ cu 4 vecini Si, şi atomilor Fe$_D$, cu opt vecini Fe. Liniile cu intensitatea mai scăzută aparţin atomilor Fe$_D$, deoarece numărul lor este jumătate din al atomilor Fe$_A$. Despicarea hiperfină corespunzătoare Fe$_D$ este mai mare decît cea corespunzătoare Fe$_A$, deci cu creşterea concentraţiei de Si (înlocuirea Fe$_D$ cu Si) cîmpul magnetic hiperfin la nucleul din poziţia A scade.

Fiecărui atom de Si introdus în locul Fe într-o vecinătate de ordinul I îi corespunde o scădere a cîmpului magnetic hiperfin cu circa 8%. Dependenţa liniară a cîmpului magnetic la nucleu de numărul atomilor vecini de ordinul I este explicată prin cedarea de electroni de către Si, care completează locurile libere din pătura $3d$ a Fe. În felul acesta, polarizarea electronilor $3d$ scade şi, ca urmare, se micşorează cîmpul magnetic hiperfin la nucleu. Cu cît aliajul este mai bogat în Si, cu atît devin mai complete păturile $3d$ şi cu atît este mai mic cîmpul magnetic la nucleu.

Ulterior s-a arătat [28] că spectrele Mössbauer ale aliajelor FeAl şi FeSi trebuie interpretate ţinînd cont de vecinii atomului de Fe pînă la ordinul şase:

$$\Delta H = \sum_{n=1}^{6} m_n \Delta H_n, \tag{7.2}$$

m_n fiind numărul de atomi de Si introduşi în reţea în stratul n şi ΔH_n deplasarea faţă de valoarea iniţială a cîmpului magnetic produsă de un singur atom introdus în stratul n.

Wertheim şi colab. [26] menţionează astfel dependenţa cîmpului magnetic hiperfin şi de vecinii de ordinul II, contestînd valabilitatea modelului bazat numai pe vecinii de ordinul I. Efectele produse de atomii vecini de ordinul I şi II sînt aditive şi poziţia relativă a vecinilor nu are nici o importanţă. În general, are loc o reducere a interacţiunilor hiper-

Scanned with OKEN Scanner

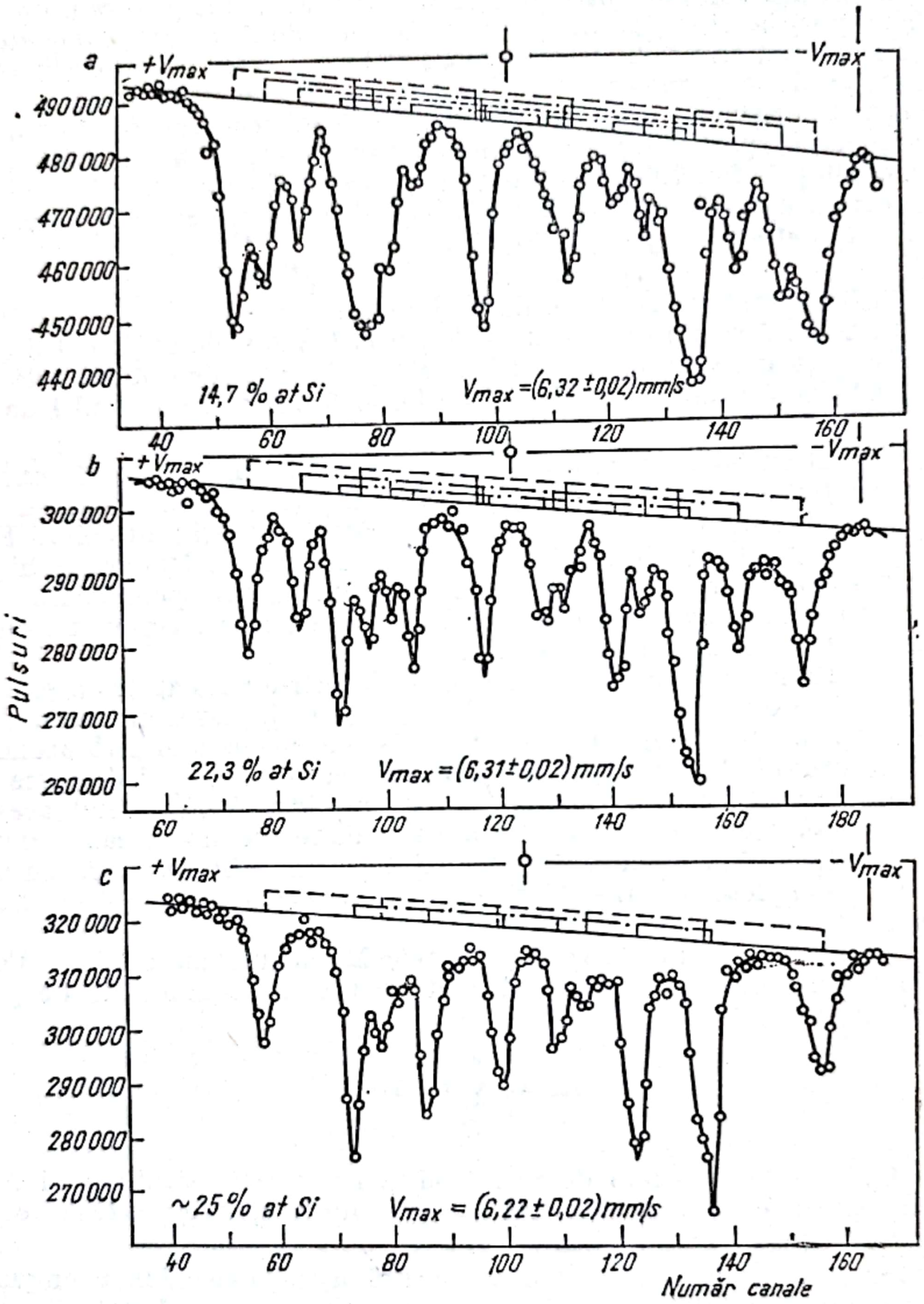


Fig. 7.6. — Spectre Mössbauer tipice pentru aliaje Fe Si descompuse în componente [27]. *a* — $c = 14{,}7\%$ at. Si, *b* — $c = 22{,}3\%$ at. Si, *c* — $c = 25\%$ at. Si.

Scanned with OKEN Scanner

fine produse de atomii vecini, independentă de natura acestora, cu excepția atomilor de cobalt, care au un efect contrar. Pentru atomii de Fe care nu au atomi străini ca vecini de ordinul I sau II, cîmpul magnetic hiperfin prezintă o creștere față de valoarea corespunzătoare a Fe pur. Acest fapt se leagă de creșterea temperaturilor Curie a acestor aliaje față de temperatura Curie a Fe pur.

În aliajele fierului cu elementele menționate, un atom de Fe care are un număr variabil de vecini de element străin nu mai are simetrie cubică, chiar dacă rețeaua este cubică cu volum centrat; acest lucru face ca structura hiperfină magnetică să fie perturbată de o despicare cuadrupolară, spectrul de absorbție fiind rezultatul ambelor interacțiunii hiperfine.

Alte rezultate foarte recente confirmă ideea că la evaluarea interacțiunilor hiperfine trebuie ținut cont și de vecinii de ordin superior. Wertheim, Buchanan și Wernick [29], studiind aliajele FeCo cu structura cubică cu volum centrat, găsesc că perturbația introdusă de atomul străin (Co) descrește cu creșterea distanței Fe—Co și că efectele vecinilor de diferite ordine sînt aditive. Cîmpul magnetic hiperfin la nucleul de Fe cu n_i vecini în stratul j este dat de

$$H(n_1 n_2 \ldots n_j) = H_0 + \sum_{i=1}^{j} n_i \Delta H_i, \tag{7.3}$$

H_0 fiind cîmpul hiperfin pentru Fe pur, ΔH_i avînd semnificația din [28]. S-a găsit că pentru aliaje FeCo doar primele patru straturi de vecini aduc contribuții semnificative la cîmpul magnetic hiperfin (vezi tabela 7.2) și că aceste variații ale lui H sînt într-adevăr pozitive, după cum s-a amintit mai sus.

Tabela 7.2

Contribuțiile aduse la H de diferite straturi de vecini în aliaje diluate FeCo

Stratul	n_i	ΔH_i, kOe
1	8	3,5±0,3
2	6	3,0±0,6
3	12	1,29
4	24	0,19

Importanța efectului Mössbauer se evidențiază și în studiul aliajelor fierului cu metalele tranziționale din grupa 4*d*, în special FePt și FePd, cu concentrație mică de fier. Din măsurători de magnetizare s-a constatat existența unor momente mari pe atom de Fe, mult mai mari decît pot exista în pătura 3*d* a Fe. Banda 4*d* a Pd pur este complet umplută, dar se poate presupune că Fe induce un moment în atomii vecini de

Scanned with OKEN Scanner

Pd. Această comportare se observă şi la concentraţii foarte mici de Fe, ceea ce arată că înşişi atomii de Pd participă la cuplajul magnetic. Pentru aliaje diluate FePd s-a găsit [30] un cîmp efectiv de −295 kOe la 0 K, ceea ce indică că $\sim 2\mu_B$ sînt asociaţi cu atomul de Fe, iar restul momentului magnetic trebuie să fie dat de Pd.

Efectul Mössbauer a permis verificarea presupunerii că momentul mare pe atom de Fe s-ar datora unui „ciorchine" de Fe înconjurat de Pd, în care Fe a indus un moment magnetic. Concentraţia de Fe fiind foarte mică, între atomii de Fe nu apar interacţiuni. Atomul de Fe şi vecinii săi de Pd interacţionează formînd o unitate paramagnetică, care, introdusă în cîmp magnetic exterior, se orientează conform unei funcţii Brillouin. Comportarea acestei „impurităţi paramagnetice" depinde de spinul J şi de $\mu H/kT$, μ fiind momentul magnetic asociat „ciorchinelui" paramagnetic. Momentele mari, denumite şi „momente-gigant", au valoarea $\mu = 12{,}6\ \mu_B$/atom pentru FePd, fiindu-le asociat un spin 13/2 şi, respectiv, 6,2 μ_B/atom pentru FePt cu un spin între 5/2 şi 4. Pentru alte elemente din grupele d, informaţiile despre densitatea de stări în banda d sînt mai greu de obţinut, experienţele Mössbauer fiind mai greu de realizat , deoarece momentele magnetice sînt mici (pentru FeRh, de exemplu, $\mu < 0{,}2\ \mu_B$/atom), ceea ce necesită cîmpuri magnetice exterioare mari.

Studiind spectrul Mössbauer în funcţie de temperatură al unei probe de Fe diluat în aliaj NiPd, Rubinstein [31] a pus în evidenţă două structuri hiperfine: una caracteristică reţelei NiPd (cîmpul magnetic hiperfin variază cu temperatura, ca şi magnetizarea reţelei) şi alta proprie „ciorchinelui", din care se obţine un cîmp magnetic hiperfin de circa 70% din valoarea pentru Fe pur şi care rămîne constant cu temperatura. La temperatura Curie a reţelei, despicarea dispare însă brusc. Recoacerea prelungită a probei duce la distrugerea „ciorchinelui" prin difuzie termică şi deci la dispariţia celei de-a doua structuri hiperfine. S-a sugerat un model teoretic simplu care poate explica dependenţa anormală de temperatură a cîmpului hiperfin în aceşti mici „ciorchini" de Fe. Modelul presupune N atomi de Fe vecini, fiecare avînd spinul $S = 1$, puternic cuplaţi prin interacţiune de schimb. Pentru „ciorchini" mici, cînd energia termică $kT > NK$ (energia de anizotropie cristalină, K fiind energia de anizotropie a fierului,) „ciorchinele" se comportă ca o entitate paramagnetică cu momentul magnetic gigant $2N\mu_B$. Fenomenul, analizat de Néel [32], este cunoscut sub numele de superparamagnetism. Deşi atomii care constituie „ciorchinele" sînt ordonaţi feromagnetic sub temperatura Curie a Fe, în absenţa unui cîmp magnetic exterior în spectrul Mössbauer nu apare despicarea hiperfină. Aceasta se datoreşte faptului că direcţia de magnetizare a „ciorchinelui" se modifică din cauza agitaţiei termice de foarte multe ori într-o perioadă de precesie Larmor, producîndu-se un cîmp hiperfin mediat în timp, de valoare nulă. Într-un cîmp magnetic exterior, magnetizarea termică medie se va orienta de-a lungul direcţiei cîmpului, rezultînd un cîmp magnetic hiperfin finit la nucleele ^{57}Fe. Modelul sugerat are la bază următoarele presupuneri:

Scanned with OKEN Scanner

a) cîmpul magnetic hiperfin la nucleele dintr-un „ciorchine" $H_c(T)$ este proporțional cu magnetizarea medie $m(T)$ a „ciorchinelui";

b) în absența cîmpului magnetic aplicat, cîmpul efectiv la „ciorchine" este proporțional cu magnetizarea rețelei-gazdă;

c) interacțiunea de schimb rețea-„ciorchine" este de scurtă distanță și acționează direct numai asupra spinilor Fe situați la interfața rețea-„ciorchine". Conform acestui model, cîmpul la nucleele din „ciorchine" este dat de relația

$$H_c(T) = H(0)\, L[2N^{2/3}\mu_B \lambda m(T)/kT], \tag{7.4}$$

unde $L(x) = \coth(x) - 1/x$ este funcția Langevin, λ un parametru de schimb rețea-fier și N numărul total de spini din „ciorchine".

Diminuarea cu 30% a cîmpului hiperfin în „ciorchine" față de valoarea corespunzătoare a fierului metalic este pusă pe seama polarizării diferite a spinilor $4s$ în cele două cazuri.

7.1.3. EFECTUL MÖSSBAUER LA STANIU ȘI ALIAJE PE BAZĂ DE STANIU

Staniul, al doilea nucleu ca importanță în spectroscopia Mössbauer, se prezintă sub mai multe forme alotropice, dintre care menționăm: 1) Sn alb (β Sn), cu structură tetragonală, fiind paramagnetic, și 2) Sn cenușiu (α Sn), cu structură cubică cu fețe centrate, fiind diamagnetic. Izotopul ^{119}Sn, cu o abundență naturală 8,45%, are un timp de înjumătățire de 245 de zile, suficient de mare pentru experiențe Mössbauer.

Principala problemă cercetată a constituit-o determinarea momentului cuadrupolar și a momentului magnetic al primei stări excitate. Pentru Sn alb, care la temperatură normală are structură tetragonlă, este de așteptat să se obțină o interacțiune cuadrupolară rezolvabilă prin efect Mössbauer. Inițial, literatura a adus date foarte contradictorii în acest sens. Hanna și colab. [33], folosind o sursă de Sn metalic (0,025 mm grosime) și un absorbant tot de Sn metalic (0,05 mm grosime), au obținut la 80 K un spectru de absorbție cu o singură linie, simetrică față de viteza nulă și cu o lărgime destul de mare. În condiții asemănătoare experimentale Boyle, Bunbury și Edwards [34] au găsit că despicarea cuadrupolară foarte mică în Sn nu afectează spectrul, lărgimea mare a liniei fiind atribuită, pe de o parte, grosimii mari a absorbantului și pe de altă parte, temperaturii ridicate.

Deleaghin și colab. [35]—[37], folosind o sursă de β Sn și diferiți absorbanți, printre care β Sn și $SnNb_3$ (simetrie cubică) la 77 K, găsesc două spectre de absorbție (fig. 7.7), care evidențiază clar existența despicării cuadrupolare. Cu o sursă și un absorbant, identice, ambele cu simetrie necubică, spectrul conține trei linii cu intensitățile relative 1 : 2 : 1 (fig. 7.7), maximul central fiind situat la viteză nulă, iar cele laterale la $\pm 1{,}46$ mm/s.

Cu o sursă care posedă simetrie necubică şi un absorbant cu simetrie cubică (aliaj $SnNb_3$), spectrul conţine un dublet simetric, cu maximele la $\pm$ 0,73 mm/s (fig. 7.7).

Explicaţia acestui rezultat este următoarea : nivelul excitat cu spin 3/2 al Sn se despică în prezenţa cîmpului electric al cristalului în două

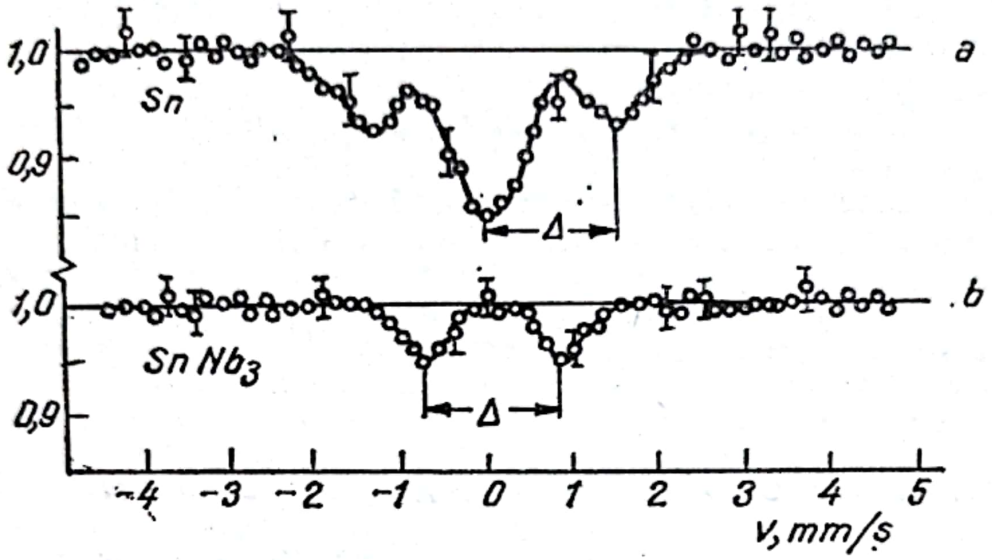


Fig. 7.7. — Spectrele Mössbauer de absorbţie ale :
a — β Sn, *b* — $SnNb_3$ [35].

subnivele (degenerarea nu este complet ridicată), corespunzătoare valorilor absolute ale proiecţiilor spinului 1/2 şi 3/2. Nivelul fundamental cu spinul 1/2 nu prezintă o asemenea despicare. Deoarece despicarea în sursă şi absorbant sînt identice, la o viteză de baleiere nulă liniile de emisie şi de absorbţie corespund suprapunerii uneia dintre cele două linii ale spectrului de emisie cu una din componentele spectrului de absorbţie. În cazul absorbantului cu simetrie cubică, nivelul excitat nu este despicat, neexistînd un gradient de cîmp electric. La o viteză de baleiere nulă, dubletul sursei nu se suprapune cu linia unică a absorbantului, de aceea absorbţia rezonantă lipseşte. La o viteză relativă sursă-absorbant de $\pm$ 0,73 mm/s are loc suprapunerea componentelor structurii hiperfine cu linia de absorbţie, ceea ce corespunde celor două maxime. S-a pus în evidenţă o despicare cuadrupolară $\Delta E_Q = (11{,}5 \pm 2{,}5) \cdot 10^{-8}$ eV. Ulterior studiind Sn metalic şi cîţiva compuşi ai acestuia, Boyle şi colab. [38] au determinat momentul cuadrupolar al stării excitate $3/2^+$ a ^{119}Sn, $Q = -8 \cdot 10^{-12}$ barn.

Determinarea momentului magnetic al primei stări excitate a Sn nu se poate face direct, ca la metalele feromagnetice, ci prin crearea unor cîmpuri magnetice puternice la nucleul Sn. Această situaţie se poate obţine prin folosirea aliajelor de Sn cu materiale magnetice (Mn, Fe, Ni etc.). Astfel, Hanna şi colab. [33], [39], utilizînd o sursă de Sn metalic şi un absorbant Mn_2Sn, au determinat un cîmp magnetic efectiv la nucleu

de 192 ± 12 kOe şi momentul magnetic al primei stări excitate $\mu_e = (0{,}75 \pm 0{,}08)$ m.n., folosind pentru momentul magnetic al stării fundamentale valoarea găsită de Proctor [40] $\mu_0 = -1{,}041$ m.n. Boyle şi colab. [34] au găsit în condiţii asemănătoare $H_{ef} = 195 \pm 10$ kOe şi $\mu_e = 0{,}83 \pm 0{,}03$ m. n.

Kistner, Sunyar şi Swan [41] au determinat parametrii spectrului de structură hiperfină a radiaţiei 23,8 keV a ^{119}Sn folosind un aliaj FeSn (4% Sn) ca sursă şi Sn cenuşiu (cubic) ca absorbant. În acest aliaj apar cîmpuri magnetice suficient de intense la nucleul de Sn pentru a rezolva cele şase componente care rezultă din tranziţia M1 ($3/2^+ \rightarrow 1/2^+$); aceste cîmpuri pot fi orientate prin aplicarea unui cîmp magnetic exterior, în aşa fel încît linia centrală a fiecărui triplet poate fi observată sau suprimată după cum observarea radiaţiei emise se face perpendicular sau paralel cu cîmpul exterior (fig. 7.8).

Figura 7.9 *a* reprezintă despicarea Zeeman a nivelelor fundamental şi excitat în aliajul FeSn şi deplasarea izomerică faţă de nivelul nedespicat în Sn cenuşiu, deduse din spectrele de absorbţie. Se observă cele şase componente corespunzătoare radiaţiei M1. În figura 7.9 *b* sînt indicate intensităţile relative calculate teoretic pentru cele şase linii de absorbţie

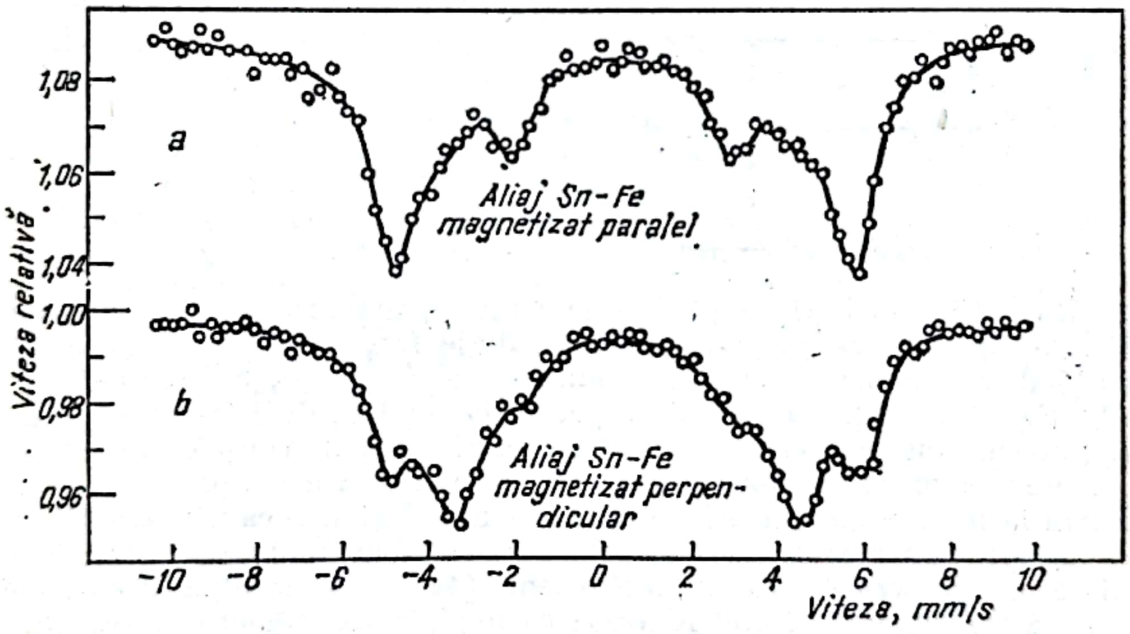


Fig. 7.8. — Spectrele de absorbţie pentru aliajul FeSn (4% Sn) [41].
a — magnetizat paralel, *b* — magnetizat perpendicular.

pentru sursa nemagnetizată (3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3) şi pentru sursa magnetizată , direcţia de emisie fiind perpendiculară respectiv paralelă cu direcţia cîmpului magnetizant (3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3), respectiv (3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3) Parametrii de structură hiperfină obţinuţi din spectru (despicările g_0 şi g_1 ale nivelelor şi deplasarea izomerică δ) au permis calcularea momentului magnetic al primei stări excitate $\mu_e = +0{,}672 \pm 0{,}025$ m.n. şi al cîmpului

magnetic efectiv la nucleul Sn în vecinătate de Fe, $H_{ef} = 78{,}5 \pm 2$ kOe, în bună concordanţă cu valoarea găsită de Boyle, Bunbury şi Edwards [42] pentru un aliaj de FeSn cu 1% Sn ($H_{ef} = 81 \pm 4$ kOe).

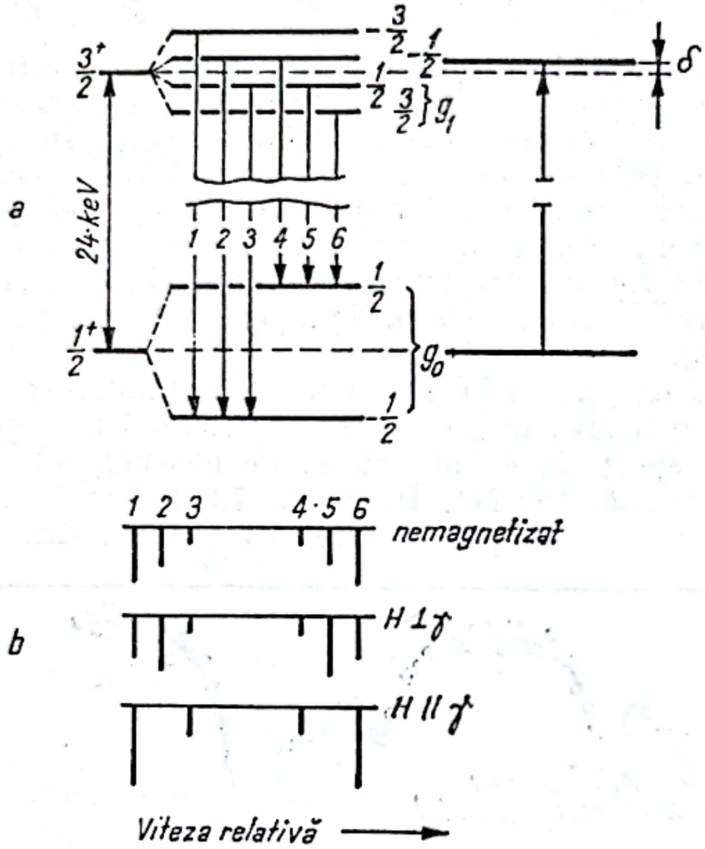


Fig. 7.9. — *a* — Despicarea Zeeman a nivelelor în SnFe şi deplasarea izomerică δ faţă de nivelul nedespicat în α-Sn, *b* — intensităţile relative ale liniilor de absorbţie [41].

Recent s-a găsit [43]—[45] că dependenţa de temperatură a cîmpului magnetic hiperfin la nucleul de Sn în aliaje feromagnetice diluate este diferită de cea a magnetizării. La aliajele ca Sn în Co, Sn în Co-Ni sau Sn în Fe—Ni, cîmpul magnetic hiperfin la nucleul de ^{119}Sn scade mult mai puternic cu temperatura decît magnetizarea, în timp ce la aliajele Sn în Fe sau Sn în Ni descreşterea cu temperatura a cîmpului magnetic hiperfin la nucleele de Sn se face aproape în acelaşi mod ca la magnetizare.

În cele ce urmează ne vom referi foarte pe scurt la un alt parametru : deplasarea izomerică. Un studiu recent [46] al spectrului Mössbauer pentru β Sn între 77 şi 450 K arată că deplasarea izomerică prezintă o pronunţată dependenţă de temperatură. Poziţia liniei de absorbţie $\delta(T_a)$ în funcţie de temperatura T_a a absorbantului este dată în unităţi de viteză prin relaţia

$$\delta(T_a) = \delta(77) + \frac{3k}{2Mc}(77 - T_a) + \frac{3k\theta_D^2}{40Mc}\left(\frac{1}{77} - \frac{1}{T_a}\right) + \int_{77}^{T_a}\left[\left(\frac{\partial \delta_{IS}}{\partial T_a}\right)_{va} + \left(\frac{\partial \delta_{QS}}{\partial T_a}\right)_{va} - \frac{\beta}{K}\left(\frac{\partial \delta}{\partial P_a}\right)_{T_a}\right] dT_a, \tag{7.5}$$

unde δ (77 K) reprezintă deplasarea izomerică cînd sursa și absorbantul sînt la aceeași temperatură. Termenii al doilea și al treilea reprezintă deplasarea Doppler de ordinul doi la volum constant (temperatura Debye $\theta_D = 170$ K pentru β Sn), iar termenii de sub semnul integrală au următoarea semnificație : ultimul dă corecția pentru creșterea volumului ($\beta(T)$ fiind coeficientul de dilatare termică, $K(T)$ compresibilitatea izotermă și $(\partial\delta/\partial P_a)_{Ta} = -(1{,}8 \pm 0{,}2)\cdot 10^{-6}$ mm/s.atm, considerat independent de temperatură), iar termenul al doilea reprezintă dependența de temperatură la volum constant a deplasării izomerice rezultată din interacțiunea cuadrupolară în sursă și absorbant. Primul termen reprezintă dependența de temperatură a deplasării izomerice la volum constant :

$$\delta_{IS} = \frac{4\pi Z e^2 R^2 c}{5E_0} S'(z) \frac{\delta R}{R} [\psi_a^2(0) - \psi_s^2(0)], \tag{7.6}$$

unde E_0 este energia tranziției, R raza nucleului în stare fundamentală $\psi^2(0)$ densitatea de electroni la nucleul absorbantului (a) sau al sursei (s) , $S'(z) = 2{,}31$ corecția relativistă și $\delta R > 0$ dacă $R_{exc} > R_f$. Deoarece deplasarea izomerică este determinată de variația densității de elecroni la nucleu, relația de mai sus indică dependența de temperatură a densității de electroni chiar la volum constant. Pe de altă parte, deplasarea Knight, obținută din spectrele de rezonanță magnetică nucleară, depinde și ea de temperatură. În general, deplasarea izomerică și deplasarea Knight nu pot fi corelate direct, deoarece prima depinde de densitatea tuturor electronilor s la nucleu, în timp ce deplasarea Knight depinde de densitatea la nucleu a electronilor s de la suprafața Fermi, deci de diferența dintre electronii cu spin ↑ și cei cu spin ↓. Din combinarea deplasării Knight și a rezultatelor Mössbauer, s-a găsit că în ^{119}Sn, $\delta R/R$ este pozitiv și are valoarea $\delta R/R = (1{,}8 \pm 0{,}4)\cdot 10^{-4}$, în foarte bună concordanță cu valoarea găsită de Emery și Perlman [47] : $\delta R/R = (1{,}84 \pm 0{,}37)\cdot 10^{-4}$. De remarcat că, pe întreg domeniul de temperatură studiat (77—450 K), creșterea totală a densității de electroni s la nucleu este de numai $6\cdot 10^{-3}$ electroni s.

7.1.4. EFECTUL MÖSSBAUER LA NICHEL ȘI ALIAJE PE BAZĂ DE NICHEL

Nichelul, al treilea metal din grupa fierului, a fost destul de puțin studiat în literatură prin efect Mössbauer. Dintre nucleele ușoare, ^{61}Ni este unul dintre puținii izotopi adecvați pentru experiențe Mössbauer. Nucleele din acest domeniu al maselor au fost puțin studiate teoretic, de aceea informațiile asupra momentului magnetic și cuadrupolar al primei stări excitate sînt deosebit de prețioase. Pe de altă parte, pentru fizica solidului, nichelul, care face parte din grupa fierului, prezintă mare importanță. Determinarea interacțiunilor hiperfine în ^{61}Ni este îngreuiată însă de lărgimea mare a liniei ($\gamma_{nat} = 0{,}86\cdot 10^{-7}$ eV).

Scanned with OKEN Scanner

Realizarea unui cîmp magnetic puternic la nucleul ^{61}Ni în aliajul $Ni_{0.04}$ $Fe_{0.96}$ [48] a permis determinarea momentului magnetic al primei stări excitate pentru care s-a obţinut $\mu_e = +(0{,}477 \pm 0{,}031)$ m.n., folosind pentru momentul magnetic al stării fundamentale valoarea găsită din măsurători RMN $\mu_0 = -(0{,}74868 \pm 0{,}00004)$ m.n. Love şi colab. [49] a găsit pentru μ_e valoarea $+(0{,}419 \pm 0{,}010)$ m.n., concordanţa dintre rezultate nefiind prea bună.

În ce priveşte fizica corpului solid, rezultatele sînt ceva mai complete şi mai precise; s-au determinat cîmpurile magnetice hiperfine la nucleul ^{61}Ni, introdus în diferite concentraţii în aliaje NiFe [48], [50] şi în sistemele Ni-pămînt rar [51]. Cîmpul magnetic hiperfin la nucleul de Ni în funcţie de concentraţia aliajului FeNi este reprezentat în figura 7.10 [48]. Între 25 şi 35% at Ni apare o modificare de structură de la forma cub cu volum centrat (sub 25%) la cub cu feţe centrate (peste 35%), manifestată în figură printr-o neregularitate în forma curbei. Din figura 7.10 *a* şi *b* se observă proporţionalitatea între cîmpul hiperfin H_{ef} şi momentul magnetic al aliajului , ceea ce poate fi exprimat prin relaţia

$$H_{ef} = a\mu_{Ni} + b\bar{\mu}, \tag{7.7}$$

unde μ_{Ni} este momentul magnetic local al atomilor de Ni, $\bar{\mu}$ este momentul magnetic mediu al aliajului, $a = -20$ kOe/μ_B, $b = -120$ kOe/μ_B pentru reţea cub cu feţe centrate şi -95 kOe/μ_B pentru reţea cub cu volum centrat.

Din figura 7.10 *a* se vede că pentru aliajul neordonat de Ni_3Fe cîmpul magnetic hiperfin la nucleul ^{61}Ni este de -147 kOe, în timp ce Burch, Budnick şi Skalski [52] au găsit pentru un aliaj de Ni_3Fe ordonat o valoare de -167 kOe. Această deosebire este explicată pe baza interacţiunilor cu vecinii de ordinul I şi II [50]. În aliajul perfect ordonat, fiecare atom de Ni are ca vecini de ordinul I 4Fe + 8Ni, iar de ordinul II 6Ni, în timp ce în aliajul neordonat Ni_3Fe un atom de Ni are ca vecini de ordinul I 3Fe + 9Ni, iar de ordinul II 1,5 Fe + 4,5 Ni.

Cîmpul magnetic hiperfin pentru concentraţii mari de Ni (peste 35%) poate fi descris de ecuaţia

$$H_{ef} = -20\mu_{Ni} - p\alpha - q\frac{\alpha}{x} - r\beta - s\frac{\beta}{x}, \tag{7.7'}$$

unde μ_{Ni} este momentul magnetic al atomului de Ni, α contribuţia la cîmpul magnetic hiperfin la nucleul Ni din partea unui atom de Ni vecin de ordinul I, β contribuţia la cîmpul magnetic hiperfin la nucleul de Ni din partea unui atom de Fe vecin de ordinul I, x fracţiunea contribuţiei vecinilor de ordinul I la cîmpul magnetic hiperfin produs de vecinii de ordin II, $p(r)$ numărul de vecini de ordinul I de Ni(Fe) ai atomului de

Scanned with OKEN Scanner

Ni considerat şi $q(s)$ este numărul de vecini de ordinul II de Ni(Fe) ai atomului de Ni considerat.

Pentru mărimile α, β, x s-au găsit valorile $\alpha = 5{,}5$ kOe, $\beta = 27$ kOe şi $x = 16$. Aceasta denotă că contribuţia esenţială provine de la vecinii

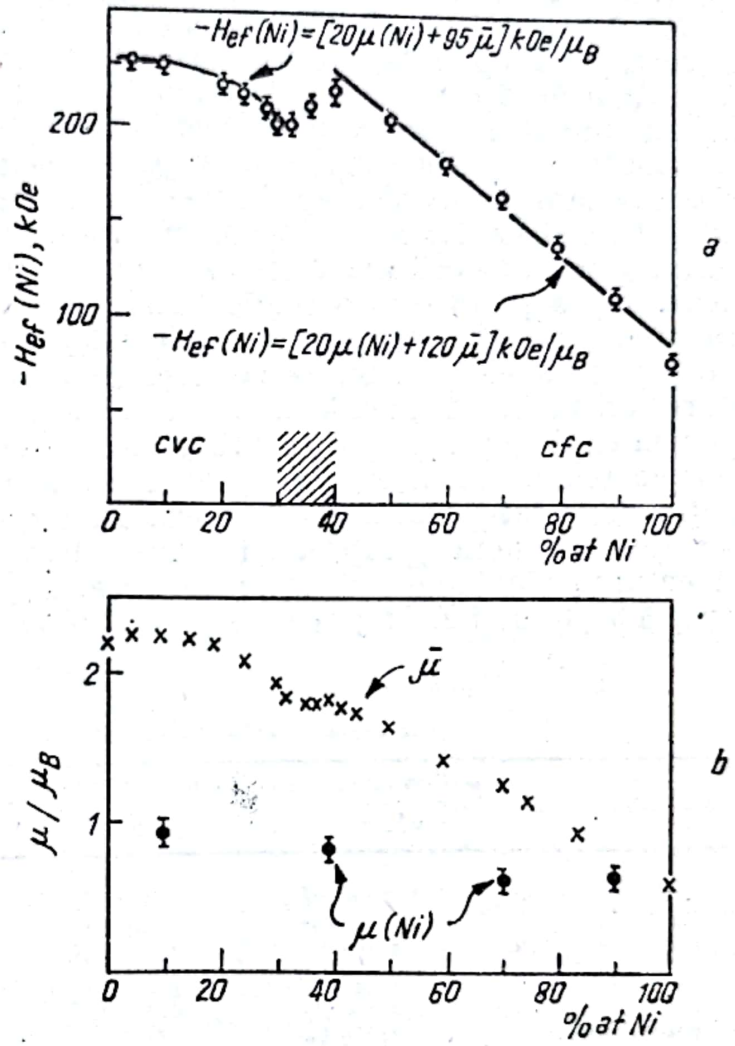


Fig. 7.10. — *a* — Cîmpul hiperfin la nucleul de Ni în aliaje FeNi în funcţie de concenrtaţia de Ni, *b* — momentele magnetice în aliaje FeNi în funcţie de concentraţia de Ni [48]

de ordinul I, în timp ce vecinii de ordinul II joacă un rol neesenţial pentru cîmpul magnetic hiperfin. Acest rezultat permite să se explice şi apariţia unor picuri de rezonanţă suplimentare, observate de Burch, Budnick şi Skalski [52] în Ni_3Fe ordonat, de 145 şi 186kOe, faţă de picul principal de 167 kOe, atribuite unor atomi de Ni cu trei şi respectiv, cinci vecini de Fe de ordinul I.

Ecuaţia (7.7) descrie şi dependenţa de concentraţie a cîmpurilor hiperfine la nucleul ^{57}Fe, considerînd $a = 90$ kOe/μ_B şi $b = 60$ kOe/μ_B la concentraţii de Ni peste 30% şi, respectiv, $a = -120$ kOe/μ_B şi $b = -30$ kOe/μ_B pentru concentraţii de Ni sub 30%.

7.1.5. EFECTUL MÖSSBAUER ÎN PĂMÎNTURI RARE

Elementele pămînturilor rare oferă cel mai mare grup de izotopi adecvaţi pentru studiul prin efect Mössbauer. Aceasta se datoreşte, în primul rînd, faptului că majoritatea nucleelor de pămînt rar posedă nivele Mössbauer de energie joasă sub 90 kOe (vezi *Anexa II*). În al doilea rînd, interacţiunile hiperfine în cazul izotopilor pămînturilor rare sînt mult mai mari decît lărgimile liniilor γ în discuţie, permiţînd astfel măsurarea directă a despicărilor hiperfine.

Pămînturile rare constituie o grupă de elemente în care straturile exterioare diferă puţin, deosebirile rezultînd din modul de umplere a nivelului $4f$. Tabela 7.3 ne va ajuta în înţelegerea unor proprietăţi ale pămînturilor rare. În coloana a doua se dau numerele de ordine Z. Coloanele a treia şi a patra conţin configuraţiile electronice exterioare (c.e.e.) pentru atomii neutri, prevăzute teoretic [53] şi cele probabile [54], pe baza comportării elementelor respective. În coloana a cincea se indică structura cristalină a metalelor respective, la temperatura camerei. Menţionăm că majoritatea pămînturilor rare îşi modifică structura destul de mult cu temperatura, existînd pentru aproape toate metalele temperaturi la care apare o structură cubică. În ultima coloană s-a indicat comportarea magnetică, înţelegînd prin *F* feromagnetic, iar prin AP că elementul prezintă anomalii paramagnetice. După cum este de aşteptat, La ($4f^0$), Yb ($4f^{14}$) şi Lu ($4f^{14}$) nu sînt magnetice.

Tabela 7.3

Cîteva caracteristici pentru pămînturile rare

Element	Z	Configuraţii electronice exterioare		Structura cristalină*	Comportarea magnetică
		prevăzute teoretic	probabile		
Y**	39	$4d^15s^2$	$4d^15s^2$		
La	57	$5d^16s^2$	$5d^16s^2$	h	—
Ce	58	$4f^15d^16s^2$	$4f^2\ 6s^2$	cfc	AP
Pr	59	$4f^25d^16s^2$	$4f^3\ 6s^2$	h	AP
Nd	60	$4f^35d^16s^2$	$4f^4\ 6s^2$	h	AP
Pm	61	$4f^45d^26s^2$	$4f^5\ 6s^2$		
Sm	62	$4f^55d^16s^2$	$4f^6\ 6s^2$	romb	AP
Eu	63	$4f^65d^16s^2$	$4f^7\ 6s^2$	cvc	AP
Gd	64	$4f^75d^16s^2$	$4f^85d^16s^2$	hc	F
Tb	65	$4f^85d^16s^2$	$4f^9\ 6s^2$	hc	F
Dy	66	$4f^95d^16s^2$	$4f^{10}\ 6s^2$	hc	F
Ho	67	$4f^{10}5d^16s^2$	$4f^{11}\ 6s^2$	hc	F
Er	68	$4f^{11}5d^16s^2$	$4f^{12}\ 6s^2$	hc	F
Tm	69	$4f^{12}5d^16s^2$	$4f^{13}\ 6s^2$	hc	F
Yb	70	$4f^{13}5d^16s^2$	$4f^{14}\ 6s^2$	cfc	—
Lu	71	$4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}5d^16s^2$	hc	—
Ac**	89	$6d^17s^2$	$6d^17s^2$		

* h = structură hexagonală; romb = structură romboedrică; cfc = cub cu feţe centrate; cvc = = cub cu volum centrat; hc = structură hexagonal compactă;
** nu aparţin pămînturilor rare.

Scanned with OKEN Scanner

Pămînturile rare, care prin proprietățile lor formează o clasă aparte, au permis obținerea unor informații foarte interesante în diferite sisteme caracteristice. Vom analiza două tipuri particulare de compuși : granații de fier (compuși conținînd oxizi de Fe), de care ne vom ocupa în § 7.3, și compușii intermetalici fază Laves Fe_2R, care au o comportare magnetică simplă, contrastînd cu însăși comportarea metalului pămînt rar. Datorită ecranării puternice a păturii $4f$ de către electronii din păturile următoare $5s^2$ și $5p^6$ față de efectele legăturilor chimice, proporționalitatea dintre momentul magnetic și cîmpul magnetic hiperfin este aproape totală, spre deosebire de elementele grupei $3d$. Ca urmare, interacțiunea magnetică hiperfină poate fi considerată ca o măsură a momentului magnetic atît pentru sisteme simple de compuși tip fază Laves, cît și pentru materiale cu structuri mai complicate. În compușii intermetalici ai pămînturilor rare, expresia interacțiunii hiperfine magnetice se poate exprima cu ajutorul hamiltonianului

$$\hat{H}_{ef} = \hat{H}_{4f} + \hat{H}_{core} + \hat{H}_{cond} + \hat{H}_{rest}, \tag{7.8}$$

unde $\hat{H}_{4f}$ este operatorul cîmpului magnetic creat de electronii $4f$, $\hat{H}_{core}$ contribuția electronilor păturilor închise și $\hat{H}_{cond}$ operatorul cîmpului creat de electronii de conductibilitate în metale ; $\hat{H}_{rest}$ conține alte contribuții, ca cea dipolară și a cîmpului magnetic exterior. Cîmpul magnetic creat de ultimii trei termeni este de obicei mult mai mic decît cîmpul corespunzător lui $\hat{H}_{4f}$, care poate atinge cîțiva megaoersted.

Contribuția electronilor $4f$ se poate scrie sub forma

$$\hat{H}_{4f} = 2\mu_B \sum_i \{r_i^{-3}[\boldsymbol{l}_i - \boldsymbol{s}_i + 3\boldsymbol{r}_i(\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{s}_i)/r_i^2]\}, \tag{7.9}$$

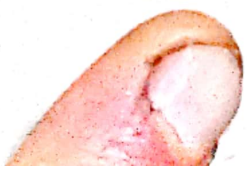
unde însumarea se face după toți electronii $4f$. Ultimul termen din sumă este nul pentru electronii $4f$. Operatorul $\hat{H}_{4f}$ este un operator vector, și, întrucît pentru majoritatea ionilor pămînturilor rare J este un număr cuantic bun, el poate fi reprezentat, conform teoremei Wigner-Eckart, ca un produs al unei matrice unitare (care nu depinde de numărul cuantic magnetic) și operatorul momentului cinetic total J, astfel :

$$\hat{H}_{4f} = 2\mu_B \langle 4f | r^{-3} | 4f \rangle \langle J \| N \| J \rangle \boldsymbol{J}. \tag{7.10}$$

În tabela 7.4 sînt date valorile $\langle r^{-3} \rangle$ și $\langle J \| N \| J \rangle$ pentru ionii elementelor pămînturilor rare.

Este clar că $\hat{H}_{4f}$ și $\hat{H}_{core}$ vor fi proporționali cu momentul magnetic ionic, dat de

$$\boldsymbol{M} = g_J \mu_B \boldsymbol{J}. \tag{7.11}$$



Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7.4

Cîţiva parametri ai ionilor elementelor pămînturilor rare triplu ionizate

Element pămînt rar	$\langle J \| N \| J \rangle$	$\langle r^{-3} \rangle$ în unităţi a_0^{-3}			H_{ef}, MOe
		Calculat [101], [102]		Experimental [103]	
La					
Ce	1,38	4,72	4,17	—	1,8
Pr	1,32	5,37	4,76	5,06	3,4
Nd	1,31	6,03	5,35	5,64	4,2
Pm	1.36		5,95	6,18	4,2
Sm	1,55	7,36	6,56	6,72	3,3
Eu	0	8,08	7,22	7,28	—
Gd	0	8,84	7,92	7,89	—
Tb	0,56	9,58	8,60	8,53	3,6
Dy	0,71	10,34	9,32	9,20	6,2
Ho	0,77	11,16	10,18	9,91	7,7
Er	0,78	12,01	10,89	10,60	7,85
Tm	0,78	12,86	11,73	11,72	6,95
Yb	0,76	13,83	12,63	12,50	4,2

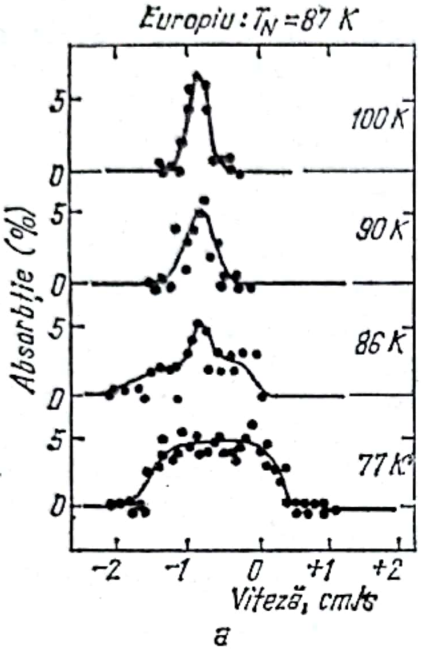
Uneori interacţiunea hiperfină cu electronii $4f$ ai pămînturilor rare este atît de puternică, încît permite observarea unui spectru hiperfin complet rezolvat. Despicarea hiperfină magnetică se observă cel mai uşor în materiale ordonate magnetic, cum sînt metalele şi aliajele. În metale ordonate magnetic, interacţiunea de schimb dintre ioni are loc prin intermediul electronilor de conducţie, care au, în general, caracter s (sau predominant s). Ei dau o densitate de sarcină finită la nucleu şi apare o interacţiune hiperfină cu momentul nuclear.

Dintre metalele pămînturilor rare, doar pentru La, Ce şi Ho nu s-a observat pînă acum efect Mössbauer; pentru foarte multe elemente ale pămînturilor rare se cunosc doi sau mai mulţi izotopi care dau efect.

Europiul este unul dintre cele mai interesante pămînturi rare, deoarece structura sa electronică probabilă este $4f^7 6s^2$ (vezi tabela 7.3), ionul Eu^{2+} aflîndu-se în starea S. Eu este foarte activ, fiind atacat foarte uşor, mai ales de oxigen. Poate din acest motiv, majoritatea experienţelor Mössbauer cu Eu se fac pe compuşi ionici, covalenţi, sticle precum şi pe alţi compuşi, mai puţin însă pe Eu metal. Combinarea rapidă a Eu cu elementele din mediul înconjurător poate duce la obţinerea unor date eronate; de exemplu, s-a observat [55] o anomalie în jur de 16 K, pusă pe seama Eu metal şi manifestată în spectrul Mössbauer prin apariţia unui al şaptelea pic în structura hiperfină [56]. În realitate, anomalia este provocată de existenţa unei impurităţi, mai exact de combinaţia EuH_2, care apare prin contaminarea europiului.

Spectrul Mössbauer obţinut cu o sursă de ^{151}Gd cu reţea de Eu_2O_3 şi un absorbant Eu metalic la diferite temperaturi deasupra temperaturii Néel de 86,7 K este format dintr-o singură linie (fig. 7.11 *a*) [57]. La temperaturi scăzute se evidenţiază un spectru hiperfin cu şase componente

(fig. 7.11 *b*), din analiza căruia rezultă un cîmp magnetic hiperfin la nucleu de (264 ± 8) kOe și o deplasare izomerică de — 0,81 ± 0,03 cm/s față de Eu_2O_3.



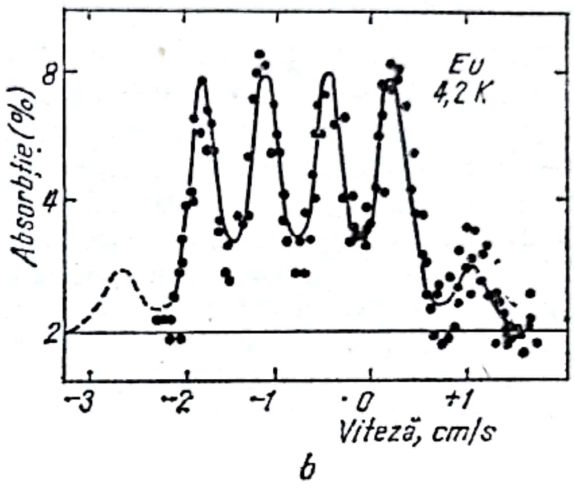


Fig. 7.11. — Spectrul de absorbție al ^{151}Eu în Eu metal la diferite temperaturi. *a* — pentru T = 77, 86, 90, 100, K, *b* — pentru T = 4,2 K.

Acest rezultat confirmă structura $4f^7 6s^2$ pentru atomul de Eu. Dependența de temperatură a cîmpului magnetic hiperfin la nucleul ^{151}Eu poate fi exprimată în intervalul de temperatură 78 K $\leqslant T \leqslant$ 85 K prin relația [58]

$$H_{ef} = H_0 D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{\beta}, \tag{7.12}$$

cu $\beta = 0{,}206$, $H_0 D = 265$ kOe și $T_N = 86{,}7$ K.

După cum se știe, efectul Mössbauer permite studierea proprietăților electronilor de conducție; mai precis, se poate determina ce contribuție aduc diferiți termeni la cîmpul magnetic hiperfin. Avînd o comportare oscilantă în funcție de distanța de la nucleul ionului magnetic, este posibil ca contribuția dată de polarizarea electronilor de conducție de către electronii 4*f* ai propriului ion să fie pozitivă, în timp ce un ion vecin aflat într-o regiune cu o densitate de spin negativă să dea o contribuție negativă la cîmpul magnetic hiperfin la nucleu. Hüfner și Wernick [59] au evaluat contribuțiile parțiale la cîmpul magnetic hiperfin prin alierea Eu metal cu Ba și Yb. Pentru a separa contribuția la H_{ef} provenită de la electronii 4*f* ai propriului ion de cea provenită de la ionii vecini, trebuie mărită însă distanța dintre ionii Eu^{2+} pînă cînd efectele vecinilor se anulează, fără ca prin aceasta structura de bandă a electronilor de conducție să fie alterată.

Scanned with OKEN Scanner

Hüfner a evaluat următoarele contribuţii la cîmpul magnetic hiperfin la nucleul Eu^{2+} în vecinătate metalică:

1) polarizarea învelişului presupusă constantă pentru toate aliajele EuYb şi EuBa (pînă la 50% Ba);

2) polarizarea electronilor de conducţie: a) polarizarea de către electronii $4f$ ai propriului ion, identică pentru toate aliajele studiate, şi b) polarizarea electronilor de conducţie de către electronii $4f$ ai tuturor vecinilor. Această contribuţie este funcţie de distanţa dintre atomi şi variaţia în sistem;

3) contribuţia provenită din suprapunerea funcţiei de undă şi efectele de covalenţă ale vecinilor (presupusă a fi mică de ordinul a 1 kOe).

În tabela 7.5 sînt trecute valorile acestor contribuţii la cîmpul magnetic hiperfin la nucleele Eu^{2+} şi Gd^{3+} în vecinătate metalică. În rîndul al treilea figurează contribuţia totală din partea ionilor vecini adică 2b) şi 3) împreună. Deoarece 3) este foarte mic, contribuţia de — 115 kOe se datoreşte aproape exclusiv polarizării electronilor de conducţie de către electronii $4f$ ai ionilor vecini. În cazul Gd, valoarea provenită din polarizarea electronilor de conducţie de către electronii $4f$ ai propriului ion s-a calculat ţinînd cont că acesta are trei electroni de conducţie, dintre care unul cu caracter d (tabela 7.3). Valoarea cîmpului

Tabela 7.5

Analiza cîmpurilor hiperfine în Eu şi Gd metal [59]

Contribuţia	H_{ef}, kOe Eu	H_{ef}, kOe Gd
Polarizarea învelişului	−(340±20)	−(340±20)
Polarizarea electronilor de conducţie de către electronii $4f$ proprii	+(190±20)	+(240±50)
Efecte vecine: polarizarea electronilor de conducţie + suprapunere + covalenţă	−(115 ±20)	−(200±35)
Metal	−(265±5)	−(350±35)

hiperfin la nucleu pentru atomul neutru de Eu ($4f^7 6s^2$) a fost evaluată de Pichanik, Sandars şi Woodgate [60] la — 70 kOe faţă de valoarea —150 kOe (extrapolată pentru 100% Yb) pentru Eu^{2+} diluat în vecinătate metalică cu electronii $6s^2$ în banda de conducţie. Polarizarea electronilor atomici $6s^2$ de către electronii $4f^7$ este aproximativ cu 55% mai mare decît polarizarea electronilor $6s^2$ în banda de conducţie. Acest fapt arată că ionul pămînt rar, chiar plasat în reţea metalică, se comportă foarte asemănător ionului liber.

Bowden, Bunbury şi Williams [61], studiind interacţiunile hiperfine în Dy metalic, găsesc că variaţia cu temperatura a cîmpului magnetic efectiv şi a gradientului de cîmp electric la nucleul Dy sînt în bună concordanţă cu modelul ionului liber. Figura 7.12 compară curbele teoretice pentru valorile relative ale despicărilor magnetice dipolare $H_{ef}(T)/H_{ef}(0)$

Scanned with OKEN Scanner

și electrice cuadrupolare $\Delta E_Q(T)/\Delta E_Q(0)$ (în funcție de temperatură) cu punctele experimentale, observîndu-se o concordanță acceptabilă.

În cele ce urmează vom încerca să exemplificăm cum poate fi folosită despicarea cuadrupolară manifestată în spectrul Mössbauer pentru evalua-

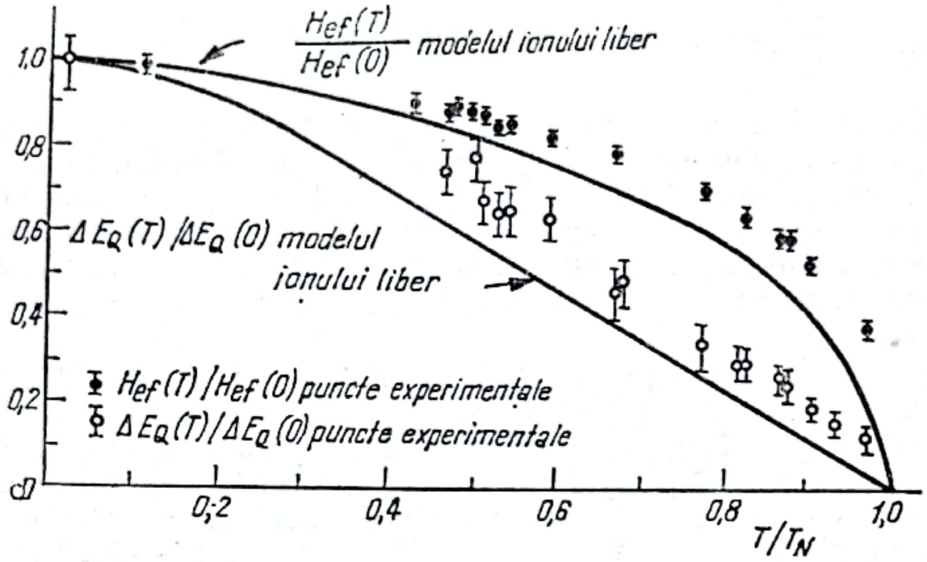


Fig. 7. 12. — Valorile relative ale despicărilor magnetice dipolare și electrice cvadri- polare în funcție de temperatură.

rea unor parametri. Uhrich și Barnes [62] au determinat parametri cîmpului electric cristalin prin măsurarea dependenței de temperatură a despicării cuadrupolare a tranziției de 8,42 keV a ^{169}Tm metal în stare paramagnetică. Gradientul de cîmp electric la nucleu provine dintr-o contribuție de rețea independentă de temperatură și o contribuție de la electronii $4f$ ai atomului însuși, puternic dependentă de temperatură. În metale, interacțiunea de schimb, care duce la ordonarea magnetică, este de obicei mai puternică decît interacțiunea cîmpului electric cristalin (al cărui efect principal se manifestă în energia de anizotropie) cu momentul cuadrupolar al nucleului. În săruri, dimpotrivă, interacțiunea de schimb este slabă față de efectele cîmpului cristalin. În fine, în compuși intermetalici, ele sînt comparabile ca mărime.

Nu vom analiza aici toate rezultatele obținute privind efectul Mössbauer în pămînturile rare, în *Anexa II* fiind date o serie de caracteristici ale acestor elemente. Menționăm că ultimul „copil" al spectroscopiei Mössbauer dintre elementele pămînturilor rare este Lu, a cărui linie a fost observată în 1970 [63]. Tranziția Mössbauer are loc de la nivelul excitat de 113,8 keV cu spinul $9/2^+$ la nivelul fundamental $7/2^+$. Deși are doi părinți radioactivi, ^{175}Yb și ^{175}Hf, nivelul Mössbauer este mai ușor de populat prin excitare coulombiană. La pămînturile rare, contribuția majoră la G.C.E. provine de la pătura $4f$ și de la ionii vecini. Cum pătura $4f$ la Lu este completă și contribuția ionilor exteriori este foarte

Scanned with OKEN Scanner

mică, se poate presupune că lărgirea cuadrupolară a liniei este neglijabilă, linia experimentală aproximînd suficient de bine linia naturală. Din această lărgime s-a găsit un timp de viaţă $\tau = (96 \pm 9) \cdot 10^{-3}$ ns.

7.1.6. EFECTUL MÖSSBAUER ÎN ACTINIDE

După cum am văzut în secţiunea precedentă, în metalele pămînturilor rare, din cauză că electronii $4f$ sînt puternic localizaţi şi bine ecranaţi, interacţiunea spin-orbită este dominantă faţă de efectele cîmpului cristalin. Acest fapt este puternic reflectat în comportarea magnetică a pămînturilor rare şi a compuşilor acestora. O altă trăsătură pronunţată este tendinţa pămînturilor rare de a forma aproape în exclusivitate o stare ionică trivalentă.

Vom analiza acum proprietăţile actinidelor. În *Anexa II* sînt sumarizate o serie de proprietăţi pentru izotopii Mössbauer ai seriei actinidelor: toriu ^{232}Th ($5f^0 6d^0 7s^2$), protactiniu ^{231}Pa ($5f^2 6d^1 7s^2$), uraniu ^{235}U ($5f^3 6d^1 7s^2$), neptuniu ^{237}Np ($5f^4 6d^1 7s^2$) americiu ^{241}Am ($5f^7 6d^0 7s^2$). Dintre aceştia, ^{237}Np este cel mai utilizat izotop pentru experienţe Mössbauer, datorită energiei de 59,6 keV a tranziţiei Mössbauer $5/2^- \rightarrow 5/2^+$ cu un timp de viaţă de ~ 80 ns.

Teoria interacţiunilor hiperfine sub forma generală descrisă în capitolul IV nu tratează interacţiunile electron-nucleu ţinînd cont de efectele relativiste. Dacă acest lucru este permis pentru elementele uşoare, în calculul deplasării izomerice a elementelor grele (lantanide şi actinide) neglijarea efectelor relativiste conduce la erori însemnate. Shirley [64], [65] şi Kalvius [66], [67] au elaborat studii de sinteză privind efectele relativiste care apar în deplasarea izomerică a elementelor grele.

Analiza cîmpurilor magnetice hiperfine în actinide arată că faţă de cazul lantanidelor apar două modificări importante:

a) electronii $5f$ nu mai sînt atît de bine ecranaţi ca electronii $4f$ în lantanide şi de aceea interacţiunea cu cîmpul electric cristalin şi interacţiunea spin-orbită devin comparabile. Aceasta poate conduce la o amestecare importantă după J şi pot apărea abateri importante de la regulile lui Hund;

b) cîmpurile de polarizare ale învelişului electronic vor juca un rol important. Din datele existente rezultă că această contribuţie este de ordinul a 20% pentru compuşii magnetici ai actinidelor şi nu poate fi neglijată ca în cazul lantanidelor.

Rezultatele experimentale obţinute pentru metalele actinidice [68] pentru α-U, α-Np şi α-Am arată că nu apare o ordonare magnetică pînă la 1,5 K. În plus, măsurătorile într-un cîmp magnetic extern definesc o limită superioară de 0,1 μ_B pentru un moment localizat la Np în α-Np metalic. Aceste rezultate sînt în concordanţă cu calculele efec-

Scanned with OKEN Scanner

tuate pe baza modelului de bandă [69] pentru metalele actinidice, care arată că electronii f nu sînt localizați, ci hibridizați în benzi de conducție destul de largi.

7.2. STUDIUL UNOR COMFUȘI INTERMETALICI

Compușii intermetalici, sau electronici, sînt situați din punctul de vedere al clasificării între compușii chimici (care posedă o rețea cristalină proprie și un raport bine definit între numărul de atomi ai elementelor constituente, corespunzător proporției stoechiometrice) și soluțiile solide (cu rețeaua cristalină formată din două sau din mai multe feluri de atomi, care pot exista într-un interval de concentrații între limitele de solubilizare reciprocă a componenților).

Efectul Mössbauer a fost utilizat cu succes în studiul proprietăților compușilor intermetalici, aducînd informații prețioase cu privire la pozițiile specifice din rețeaua cristalină a unor atomi de un anumit tip și la determinarea cîmpurilor hiperfine în acești compuși. În cele ce urmează vom analiza interacțiunile hiperfine în anumiți compuși intermetalici, pe care-i vom clasifica după nucleul Mössbauer pe care s-au efectuat măsurătorile. Dintre izotopii Mössbauer cu proprietăți optime pentru aplicații și pentru care s-a studiat efectul în compuși intermetalici menționăm ^{57}Fe, ^{119}Sn, ^{153}Eu, ^{161}Dy, ^{169}Tm, ^{193}Ir și ^{197}Au.

7.2.1. FECTUL MÖSSBAUER PE SISTEMUL FeSn

Efectul Mössbauer prezintă un deosebit interes în studiul aliajelor FeSn, deoarece ambii constituenți sînt nuclee Mössbauer. Diagrama de fază a sistemului FeSn [70] se caracterizează prin soluția solidă FeSn și cinci compuși intermetalici Fe_3Sn, Fe_5Sn_3, Fe_3Sn_2, FeSn și $FeSn_2$, mai mult sau mai puțin studiați în literatură.

În paralel cu studiul prin efect Mössbauer al proprietăților compușilor s-au efectuat și alte măsurători [71]—[72], de pildă determinarea momentelor magnetice sau a punctelor Curie, determinarea structurii cristaline prin spectre X etc.

De remarcat că sistemul FeSn prezintă trei aliaje, toate cu formula FeSn [71]. Primul aliaj îl constituie soluția solidă de substituție cu un conținut maxim de staniu care variază între 1% at. Sn la 400°C și 6,5% at Sn la 800°C și de care nu ne vom ocupa în cele ce urmează. Apar încă doi compuși intermetalici, γ—FeSn și β—FeSn, primul avînd, după Asanuma [73], un conținut de 44% at. Sn, o temperatură Curie $T_c = 403°C$ și un moment magnetic de 1,8 μ_B pe atom de fier. După Janinn [71], conținutul de staniu este de numai 38% at. Sn nevariabil, $T_c = 310°C$, $\mu = 1{,}81\ \mu_B$ pe atom de Fe; lui i s-a atribuit formula Fe_5Sn_3,

pe care o vom adopta şi noi în cele ce urmează. Al doilea compus, β-FeSn, pe care pentru simplitate îl vom nota simplu cu FeSn [71], este stabil peste 740°C şi are o structură hexagonală de tip B 35, cu şase atomi pe celula unitară şi constantele de reţea $a = 5{,}300$ Å, $c = 4{,}449$ Å, conţinutul de Sn variind între 48 şi 51 % at. Din măsurători magnetice şi Mössbauer s-a găsit că compusul intermetalic FeSn este antiferomagnetic cu temperatura Néel în jur de 365 K [74].

Un model simplu al structurii magnetice (fig. 7.13 *b*) a compusului FeSn, adoptat de Djega-Mariadassou şi colab. [75], permite evaluarea cantitativă a rezultatelor experimentale.

Două treimi din nucleele de fier au momentele magnetice orientate sub unghiuri drepte faţă de axele $a(a_1$ şi $a_3)$ (nucleele *1*, *2*, *3* şi *4* din figura 7.13 *b*), iar o treime (nucleele *5* şi *6*) le au orientate în lungul axei $a(a_2)$. Nucleele de staniu ocupă două poziţii cristalografic diferite [74], cele din planul feromagnetic al atomilor de Fe ocupă o poziţie pe care o vom nota cu F. Orientarea spinilor în planele succesive de Fe este antiparalelă. Între două plane feromagnetice se găseşte un plan format numai din nuclee de Sn (poziţia A). Raportul populaţiilor este Sn(F) : Sn (A) = 1 :2. Magnetizarea de-a lungul axei c este nulă. Pe baza acestui model, în care direcţiile principale de magnetizare sînt presupuse în lungul axelor principale ale tensorului gradient de cîmp electric, s-a calculat teoretic

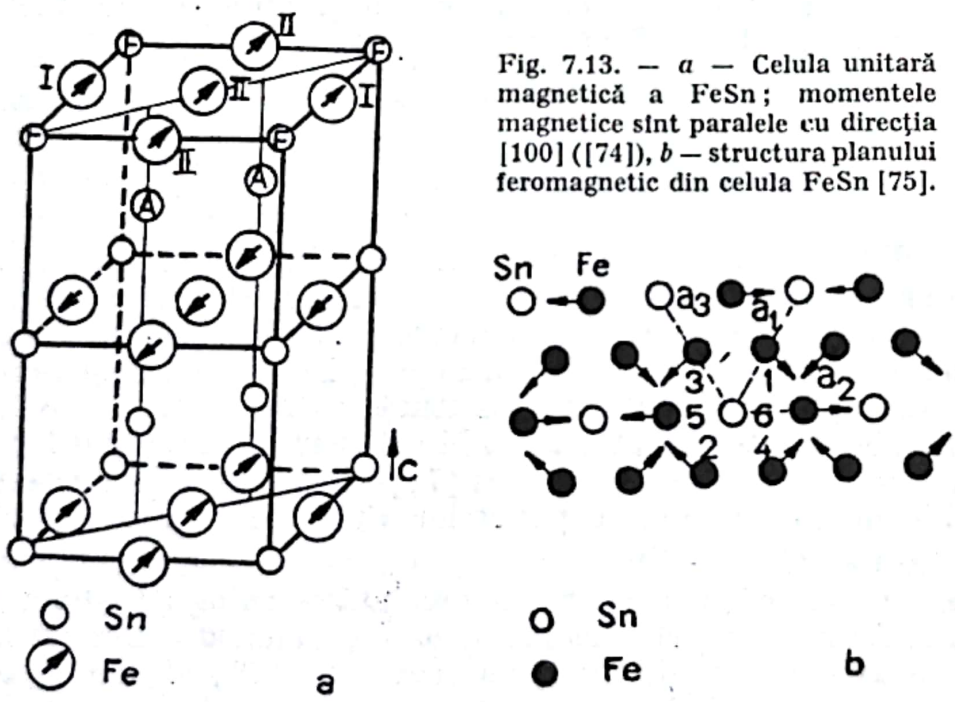


Fig. 7.13. — *a* — Celula unitară magnetică a FeSn; momentele magnetice sînt paralele cu direcţia [100] ([74]), *b* — structura planului feromagnetic din celula FeSn [75].

spectrul Mössbauer. Concordanţa cu spectrele experimentale nu este suficient de bună, indicînd că probabil ar fi trebuit alese direcţii de magnetizare diferite. Cîmpul magnetic hiperfin, măsurat între — 196 şi + 300°C, este nul deasupra temperaturii Néel şi variază pînă la 152 kOe sub această temperatură. Din această variaţie s-a găsit : $T_{\text{Néel}} = (94 \pm 3)$ °C.

Spectrul de absorbție al radiației γ de 14,4 keV, emisă de o sursă de Fe metalic folosind FeSn ca absorbant, constă [75] din două grupuri de cîte șase linii în raportul 2 :1. În figura 7.14 se dă spectrul la 77 K după un studiu recent al aceloraşi autori [72].

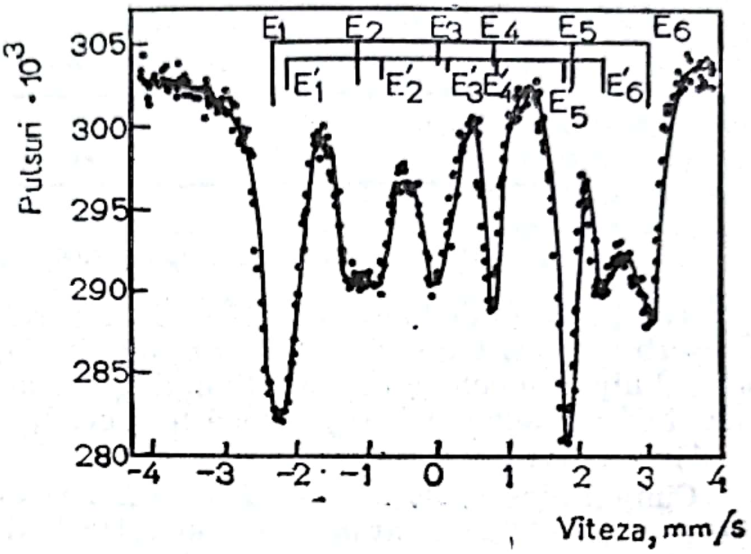


Fig. 7.14. — Spectrul Mössbauer la 77 K pentru FeSn [72].

Deasupra temperaturii Néel, structura hiperfină este determinată numai de despicarea cuadrupolară. Spectrul Mössbauer observat, folosind o sursă de Sn, a evidențiat două linii la temperaturi mari ale absorbantului. Mărimea cuplajului cuadrupolar nu diferă prea mult pentru cele două poziții A și F ocupate de Sn în rețeaua compusului.

Măsurătorile lui Ligenza [74] pe absorbanți de FeSn, folosind surse de ^{57}Fe și de ^{119}Sn, temperatura absorbantului fiind de $T_a = 5$ K, au permis să se facă unele precizări în modelul adoptat. Din poziția liniilor de absorbție s-au calculat parametrii hiperfini ai spectrului Mössbauer. Spectrul de absorbție al ^{57}Fe, rezolvat deja anterior [72], constă din șase linii datorită nucleelor de fier de tip I și șase linii datorită nucleelor de fier de tip II, înțelegînd prin tipul I nucleele *5* și *6* (fig. 7.13 *b*) și prin tipul II nucleele *1*, *2*, *3*, *4*. Spectrul hiperfin obținut la 5 K are o rezoluție mai bună decît cel la 77 K, singura deosebire dintre cele două spectre este că liniile extreme din stînga (E_1 și E'_1) sînt inversate, de unde și unele deosebiri între valorile calculate.

Cea mai bună concordanță între spectrul teoretic și cel experimental se obține pentru un raport al populării cu atomi de Fe $N(\mathrm{I})/N(\mathrm{II}) = 1:1$ și nu 1 :2, cum presupunea Djega-Mariadassou [75]. Această situație se obține numai dacă 1/6 din numărul total de spini ai fierului își schimbă orientarea din I în II. Dacă se alege axa x sau y în lungul sau perpendicular pe legătura Sn-Fe-Sn și se presupun spinii orientați după direcțiile [100] sau [210], unghiurile dintre direcția lui $\boldsymbol{H}_{ef}$ și axa x vor fi $\varphi(\mathrm{I}) = 0°$ și $\varphi(\mathrm{II}) = 60°$. Valorile experimentale se dau în tabela 7.6 [74], în care

s-au trecut parametrii calculaţi din spectru. Cîmpurile hiperfine în poziţiile I şi II ale fierului diferă, rezultatele fiind în concordanţă cu [76]. De asemenea apare o diferenţă între deplasările izomerice pentru nucleele Fe în poziţia I şi II, $\delta(II) - \delta(I) = 0{,}13$ mm/s, care dispare deasupra temperaturii Néel.

Tabela 7.6

Parametri hiperfini pentru ^{57}Fe în FeSn la 5 K

Poziţia	H_{ef}, kOe	δ, mm/s	φ
I	168±2	0,421±0,003	(0±5)°
II	148±2	0,291±0,003	(52±3)°

Temperatura de lucru scăzută (5 K) a permis şi rezolvarea spectrului de absorbţie pentru absorbantul FeSn, folosind o sursă de ^{119}Sn în Mg_2Sn. Spectrul hiperfin constă din şase linii, datorită atomilor Sn(F) din planele ordonate feromagnetic (001), şi două linii cuadrupolare, datorită atomilor Sn (A) (fig. 7.15).

Cîmpul hiperfin la nucleele F este $H(F) = (56 \pm 3)$ kOe, în timp ce în [76] s-a găsit 39 kOe, iar în [72] 49 kOe. Deplasările izomerice sînt $\delta(F) = (0{,}36 \pm 0{,}04)$ mm/s, $\delta(A) = (0{,}01 \pm 0{,}04)$ mm/s. Despicarea cuadrupolară pentru nucleele din poziţia A este $\Delta E_Q(A) = (1{,}4 \pm 0{,}1)$ mm/s. Concordanţa insuficientă dintre punctele experimentale şi curbele calculate teoretic este pusă pe seama relaxării nucleare spin-reţea.

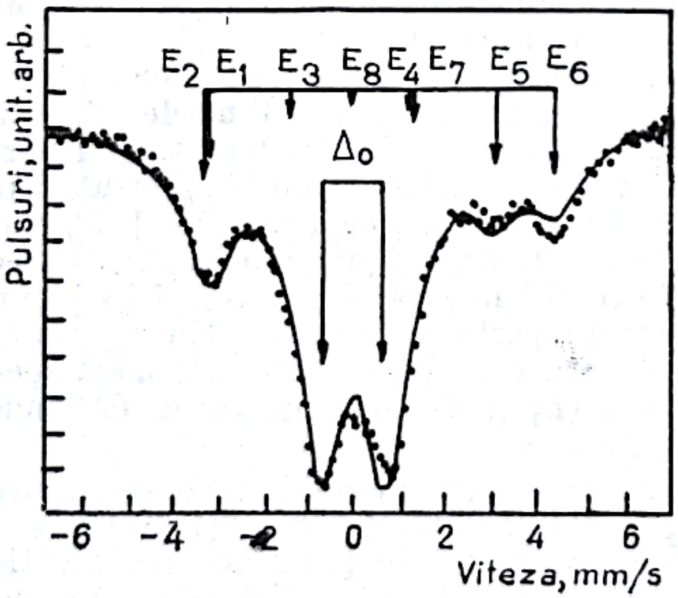


Fig. 7.15. — Spectrul Mössbauer pentru FeSn la 5 K cu sursă de ^{119}Sn în Mg_2Sn [74].

Un alt compus intermetalic din sistemul fier-staniu, Fe_3Sn, are o structură hexagonală de tip DO—19, cu constantele de reţea $a = 4{,}58$ Å şi $c = 4{,}361$ Å, fiind feromagnetic, cu temperatura Curie $T_c = 470$°C. După [70], această fază este stabilă între 750 şi 850°C. Spectrele Mössbauer

obținute [75] la diferite temperaturi pentru Fe_3Sn ca absorbant folosind o sursă de ^{57}Co în oțel inoxidabil, respectiv ^{119}Sn în SnO_2 la temperatura camerei, constau numai din șase linii. Rezultatele s-au interpretat presupunînd că tensorul gradient de cîmp electric este axial-simetric și că magnetizarea are direcția axei c, adică nucleele de Fe se găsesc toate în poziții magnetice echivalente. Măsurătorile s-au făcut numai pînă la 200°C, unde s-a observat o descompunere parțială a compusului. Cîmpul magnetic efectiv la nucleul de Fe este de ordinul 230—260 kOe. În cazul utilizării sursei de ^{57}Co s-a observat o despicare cuadrupolară de ordinul 0,3—0,4 mm/s. Deplasarea izomerică măsurată față de sursa de SnO_2 este de ordinul 1,4—1,7 mm/s, în timp ce față de sursa de ^{57}Co este de 0,3—0,5 mm/s. Pentru măsurătorile cu sursă de ^{57}Co nu se obține o fitare perfectă, deci presupunerea despre simetria axială a tensorului G.C.E. nu este întru totul corectă. Prin plasarea probei într-un cîmp magnetic exterior s-au putut determina cîmpurile magnetice la nucleele de Fe și Sn în Fe_3Sn. Îngustarea cu circa 6% a spectrului obținut cu sursă de ^{57}Co și cu circa 20% pentru spectrul obținut cu sursa de ^{119}Sn dovedește că, cîmpurile magnetice efective la nucleele Fe și Sn sînt opuse față de magnetizarea probei.

Compusul feromagnetic Fe_5Sn_3,stabil între 780 și 900°C și avînd o temperatură Curie variabilă în intervalul 280—330°C, s-a presupus că are o structură hexagonală de tip $B8_2$, aranjarea atomilor fiind dată după cum urmează [72], [77]:

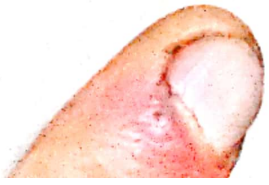
2 Fe	în	2(*a*)	0,	0,	0 ;	0,	0,	1/2,
2 Sn	în	2(*c*)	1/3,	2/3,	1/4 ;	2/3,	1/3,	3/4,
1,33 Fe	în	2(*d*)	1/3,	2/3,	3/4 ;	2/3,	1/3,	1/4.

Spectrul de absorbție Mössbauer la 24°C (fig. 7.16) [27] constă din șase linii de absorbție produse de atomii din pozițiile 2(*a*) și 12 linii provenite de la atomii din pozițiile 2(*d*). Raportul experimental al intensităților picurilor de absorbție este $B:A = 2{,}2$.

Dacă toți atomii de Fe din poziția 2(*d*) ar contribui la picul A, raportul intensităților ar avea valoarea 1,5, ceea ce denotă că o parte din atomii de Fe din 2 (*d*) contribuie la picul de absorbție din B. Situația este similară pentru picurile G și H.

Cîmpul intern pentru atomii de Fe din 2 (*a*) are valoarea de circa 180 kOe (variabil în funcție de temperatură), în timp ce pentru atomii din 2 (*d*) apar două cîmpuri interne în jur de 240 și 200 kOe. S-a estimat momentul magnetic pentru atomii de Fe din 2 (*d*) la 1,8 μ_B, iar pentru cei din 2 (*a*) la 1,9 μ_B.

Trumpy și colab. [72] găsește că la 840 și 900°C apar două modificări structurale diferite, ambele aparținînd sistemului cristalin hexagonal. Temperaturile Curie pentru cele două forme sînt de 315 și, respectiv, 359°C. Spectrul Mössbauer, cu linii largi, indică existența unor neomogenități locale. Spectrul staniului, slab rezolvat, arată că ar exista cîteva poziții diferite de staniu, obținîndu-se un cîmp magnetic mediu $H_{ef}(Sn) =$



Scanned with OKEN Scanner

$= (74 \pm 6)$ kOe. Valorile diferite ale cîmpului magnetic efectiv la nucleul de Fe sînt explicate pe baza coordinării diferite a atomilor de Fe în reţea. Deosebirile dintre rezultatele şi interpretarea din [72] faţă de cele din

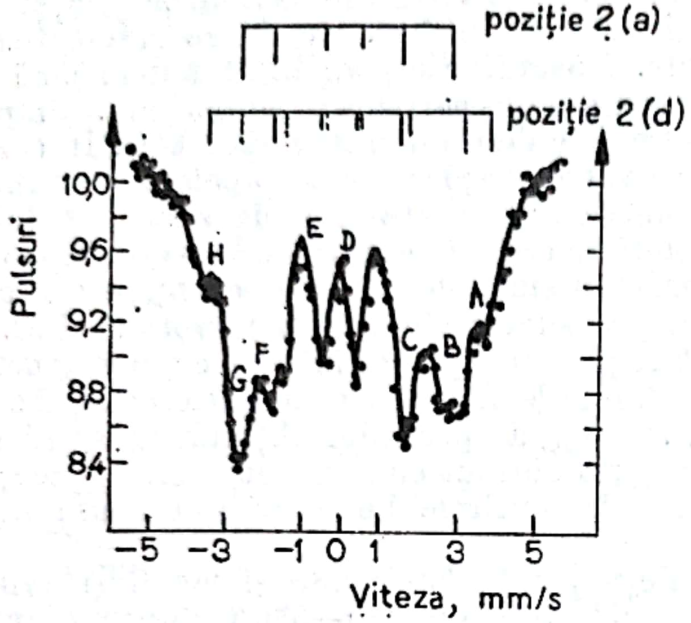


Fig. 7.16. — Spectrul Mössbauer pentru ^{57}Fe în Fe_5Sn_3 la 24°C [77].

[77] sînt puse pe seama faptului că temperaturile de recoacere în cele două lucrări au fost diferite.

Ca şi în cazul compusului Fe_3Sn, direcţia cîmpurilor magnetice hiperfine la nucleele de Fe şi Sn este opusă faţă de direcţia de magnetizare [72]. Sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior, spectrul Mössbauer se contractă, ceea ce dovedeşte că proba este feromagnetică şi nu ferimagnetică.

Un compus intermetalic cu conţinut mai mare de staniu este Fe_3Sn_2 [72]. Compusul este stabil între 600 şi 815°C şi are, după Nial [78], celula unitară formată din 40 de atomi (8 Fe_3Sn_2), cristalizînd în sistemul monoclinic, cu parametrii $a = 13{,}53$ Å, $b = 5{,}34$ Å, $c = 9{,}20$ Å, $\beta = 103°$, fără ca structura să fie bine elucidată (temperatura Curie $T_c = 339$°C).

Spectrul Mössbauer al ^{57}Fe indică un cîmp $H_{ef}(Fe) = 199$ kOe la temperatura camerei şi două valori $H_{ef}(Fe) = 219$ kOe şi 211 kOe, cu raportul intensităţilor 2 : 1 la temperatura azotului lichid. Despicarea spectrului în sexteţi începe la temperatura $T = 114$ K, această temperatură depinzînd de cîmpul magnetic exterior aplicat.

Spectrul Mössbauer al ^{119}Sn nu este rezolvat, dar se presupune existenţa a patru valori $H_{ef}(Sn)$ diferite. Între spectrul la temperatura camerei şi cel la temperatura azotului lichid apare o deosebire marcantă. Rezultatele sînt interpretate pe baza unor ecuaţii dependente de numerele de coordinare pe care le vom analiza mai jos; s-a stabilit astfel, necunoscîndu-se precis structura, că coordinarea fierului este 5Fe şi 5Sn, dar numai 1—2 atomi de Sn influenţează structura magnetică. La atomul de Sn, coordinarea este 8 ± 1 Fe. Din contracţia liniilor sub acţiunea unui

Scanned with OKEN Scanner

cîmp magnetic exterior s-a dedus că acest compus este feromagnetic, direcția cîmpului magnetic hiperfin fiind opusă față de magnetizare în cazul ambelor nuclee.

Faza cea mai bogată în staniu din seria compușilor intermetalici fier-staniu, $FeSn_2$, se caracterizează printr-o structură tetragonală de tip C16 cu 12 atomi pe celula unitară și cu parametrii de rețea $a = 6{,}535$ Å și $c = 5{,}32$ Å [72]. Prin difracție neutronică s-a găsit că atomii de fier sînt aranjați feromagnetic după axa de simetrie de ordinul patru (axa z), în timp ce momentele magnetice ale vecinilor fierului din planul xy sînt dispuse antiparalel.

Compusul $FeSn_2$ a fost studiat prin efect Mössbauer de către Nicolaev și colab. [79], [80] și Fabri și colab. [81], care au găsit temperatura de tranziție Néel de 105°, respectiv 120°C. Spectrul de absorbție cu o sursă ^{57}Co și un absorbant de $FeSn_2$ constă din șase linii la temperatura camerei și o singură linie în domeniul paramagnetic (fig. 7.17).

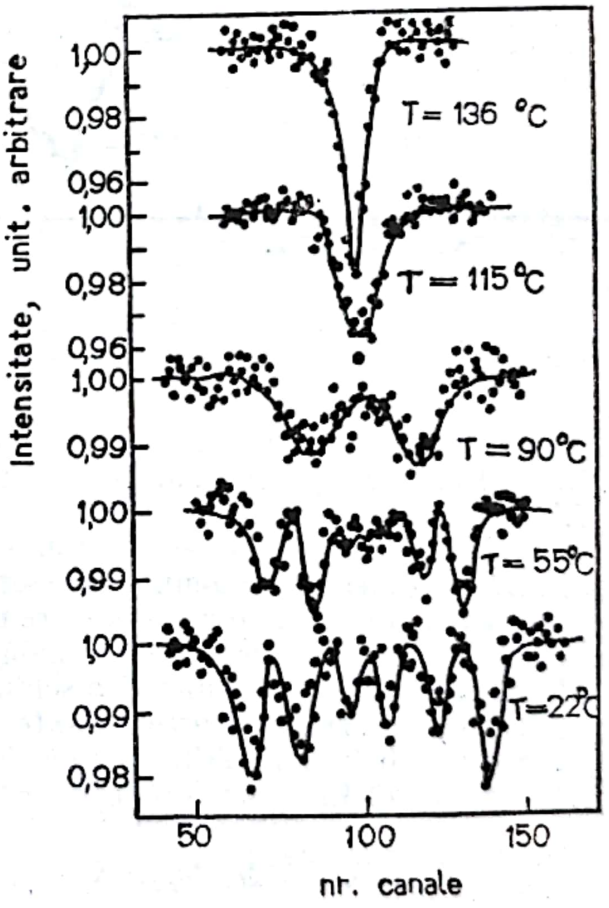


Fig. 7.17. — Spectrele de absorbție Mössbauer pentru $FeSn_2$ (1 canal = 0,0516 mm/s

Cîmpul hiperfin la nucleul de Fe are valoarea (115 ± 6) kOe la temperatura camerei [80], respectiv 150 kOe la — 190°C [81]. Trumpy și colab. [72] au găsit o valoare ceva mai precisă (tabela 7.7) și un spectru cu linii mai înguste.

Spectrul de absorbţie al cuantelor γ de 23,8 keV a ^{119}Sn la temperatura camerei constă din doi tripleţi slab rezolvaţi (fig. 7.18), cu H_{ef} (Sn) = = 25 kOe după Nikolaev şi, respectiv, 30 kOe la — 190°C după Fabri.

Lărgimea mai mare a tripletului de la valori mai mari ale vitezei faţă de tripletul de la valori mai mici ale vitezelor indică existenţa unei despicări cuadupolare, evaluată de Fabri la circa 0,7 mm/s [81].

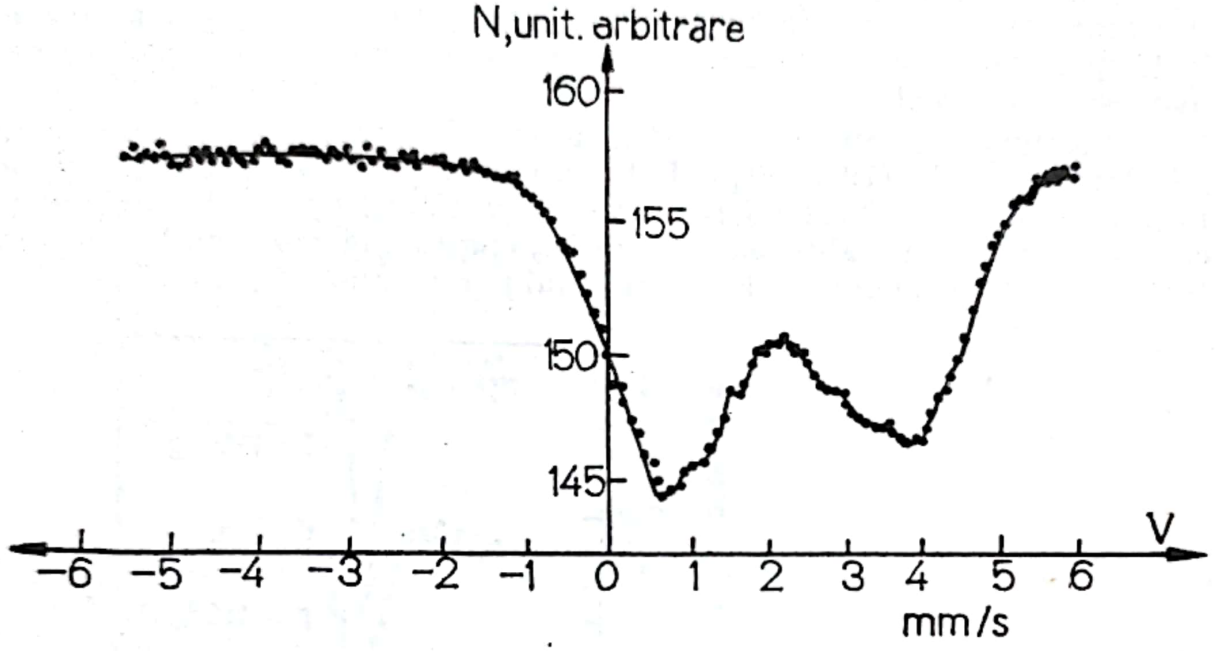


Fig. 7.18. — Spectrul de absorbţie rezonantă a cuantelor de 23 keV a ^{119}Sn în $FeSn_2$ la temperatura camerei [80].

Vom încerca acum să rezumăm cîteva dintre proprietăţile compuşilor intermetalici fier-staniu, reproducînd o parte din tabela 1 din [72] (tabela 7.7).

În aliajele pe bază de Fe se presupune, de obicei, că partea predominantă în H_{ef} (Fe) este termenul de contact Fermi (vezi (4.94)). În general se aşteaptă o proporţionalitate între momentul magnetic şi cîmpul hiperfin în aliaj, deoarece cauza principală a lui H_{ef} este polarizarea învelişului produsă de interacţiunea de schimb cu electronii $3d$. În cazul compuşilor FeSn, această proporţionalitate nu este însă satisfăcută. Pe baza datelor din tabela 7.7, Trumpy şi colab. [72] propun următoarea relaţie pentru H_{ef}(Fe) în compuşii FeSn :

$$H_{ef}(\mathrm{Fe}') = H_1(N_{\mathrm{Fe}'\mathrm{Fe}} N_{\mathrm{FeFe},g}/N_{\mathrm{Fe},n})^{1/2}, \tag{7.13}$$

unde Fe′ este atomul considerat la care se determină cîmpul H_{ef}, $N_{\mathrm{Fe}'\mathrm{Fe}}$ numărul său de coordinare cu vecinii cei mai apropiaţi de Fe, $N_{\mathrm{FeFe},g}$ numărul de coordinare Fe—Fe general pentru structura dată (de exemplu coordinarea care determină structura de bandă electronică) şi $N_{\mathrm{Fe},n}$

Tabela 7.7

Rezultate experimentale pentru aliaje FeSn la 77 K [72]

Compus	Ordonare magnetică	Temp. tranziție, °C	$\bar{\mu}$(Fe) μ_B	Poziții Fe	Intensit. %	H_{ef}(Fe), kOe	δ(Fe), mm/s	Poziții Sn	H_{ef}(Sn), kOe
Fe_3Sn	F	470	2,27±0,02			−268± 2	0,53±0,02		103±2
Fe_5Sn_3 (840°C)	F	315	2,10±0,02	Fe′	54±7	−204± 4	0,64±0,06	cîteva poziții	74±6
				Fe″	36±7	−195± 5	0,53±0,06		
				Fe‴	10±5	−255±15	.....		
Fe_3Sn_2	F	339	2,15±0,02	Fe I	67±5	−219± 2	0,59±0,02	cîteva poziții	de la 0−73±2
				Fe II	33±5	−211± 3	0,54±0,02		
FeSn	A	95	1,70±0,1	Fe I	67±5	167± 2	0,65±0,02	Sn*A*	+5
				Fe II	33±5	139± 2	0,59±0,02	Sn*F*	49±1
$FeSn_2$	A	107	1,6±0,1			152± 2	0,73±0,03		33±2

numărul total de vecini de ordinul I ai unui atom de fier din aliaj. Factorul constant a fost ales pentru a da valoarea corespunzătoare fierului metalic, în cazul Fe′ = Fe rezultînd $H_1 = -119{,}5$ kOe. Se constată că valoarea experimentală medie $\bar{H}_{ef}$(Fe) este bine reprodusă de ecuația (7.13). Aceasta arată că în primă aproximație se poate considera că variațiile lui H_{ef}(Fe) se datoresc coordonării diferite a atomilor considerați și nu momentelor magnetice.

Cîmpul magnetic la nucleele de Sn în aliajele FeSn variază mai puternic decît momentele magnetice ale atomilor de Fe. Pentru compușii feromagnetici, Trumpy și colab. [72] au propus relația

$$H_{ef}(\mathrm{Sn}) = H_2 N_{\mathrm{SnFe}\uparrow} \bar{\mu}_{\mathrm{Fe}}, \tag{7.14}$$

unde $N_{\mathrm{SnFe}\uparrow}$ este numărul vecinilor de ordinul I cu spinul ↑ minus numărul vecinilor de ordinul I cu spinul ↓. Din datele experimentale rezultă $H_2 = 3{,}8$ kOe/μ_B.

În concluzie, există cîteva fapte experimentale de care trebuie ținut cont în elaborarea unei teorii complete care să descrie proprietățile electronice și magnetice ale aliajelor FeSn:

a) $\bar{\mu}_{\mathrm{Fe}}$ este aproximativ egal pentru toate fazele feromagnetice Fe, Fe_3Sn, Fe_5Sn_3 și Fe_3Sn_2;

b) $\bar{\mu}_{ef}$ crește liniar cu conținutul de Sn în soluția solidă FeSn;

c) H_{ef}(Fe) este proporțional cu $\bar{\mu}_{\mathrm{Fe}}$ pentru un conținut de staniu peste 37% at, dar nu și pentru aliajele cu conținut mare de Fe. Pentru a descrie exact pe H_{ef}(Fe) este necesară o lege generală de forma ecuației (7.13);

Scanned with OKEN Scanner

d) H_{ef}(Sn) nu este proporţional cu $\bar{\mu}_{Fe}$. Ecuaţia (7.14), care ţine cont de coordinări, pare să fie valabilă pentru aliaje feromagnetice;

e) deplasările izomerice în aceşti compuşi arată că densitatea de electroni *s* atît la nucleul Fe, cît şi la nucleul Sn se reduce proporţional cu numărul „legăturilor" Fe—Sn.

Aceste date sugerează următoarea explicaţie în ceea ce priveşte structura compuşilor intermetalici Fe_xSn_y; în fier metalic, electronii 4*s* sînt polarizaţi negativ faţă de electronii 3*d* cu aproximativ 0,2 μ_B pe atom. Prin introducerea staniului (formarea soluţiei solide FeSn), banda de conducţie este parţial modificată şi conductibilitatea se micşorează. Spinii 4*s* sînt parţial depolarizaţi şi momentul magnetic pe atom de fier creşte. Variaţia spinului total al electronilor de conducţie are un efect foarte slab asupra lui H_{ef}(Fe), care rămîne apsoape constant. La formarea compusului intermetalic, odată cu creşterea concentraţiei de Sn, densitatea de spin 3*d* totală rămîne aproximativ constantă atîta timp cît aliajul este feromagnetic. Formarea legăturii Fe—Sn influenţează puternic distribuţia spaţială a spinilor 3*d*, care modifică polarizarea învelişului, H_{ef}(Fe) variind deci puternic cu structura. Rezultatele sugerează că interacţiunea de schimb care determină polarizarea învelişului Fe este produsă în mod esenţial de electronii din legăturile Fe—Fe, în timp ce electronii 3*d*, situaţi între atomii Fe—Sn, sînt localizaţi şi prezintă mai puţină importanţă pentru interacţiunea de schimb *s*—*d*.

Cîmpul magnetic hiperfin H_{ef}(Sn) este produs de suprapunerea orbitalilor 3*d*—5*s*. Legătura Fe—Sn are un caracter covalent nesaturat (legătura metalică constînd în hibridizarea sp^3), în care electronii sînt nepolarizaţi. Electronii de valenţă *s* au o densitate mai mare în regiunea dintre atomi decît în cazul metalului pur.

7.2.2. EFECTUL MÖSSBAUER ÎN COMPUŞI INTERMETALICI Fe — PĂMÎNT RAR

Compuşii RFe_2 au structura cubică a $MgCu_2$, conţinînd 16 atomi Fe şi 8 atomi R (fig. 7.19). Atomii de pămînt rar R prezintă simetrie cubică, iar cei de fier simetrie $\bar{3}$m.

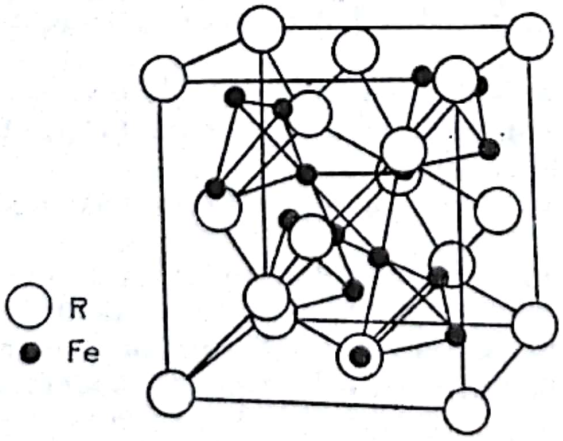


Fig. 7.19.—Structura RFe_2.

Scanned with OKEN Scanner

Simetria ridicată a celulei face ca atomii în rețea să ocupe poziții echivalente.

Valoarea cîmpului magnetic efectiv la nucleul de Fe la 78 K este $H_{ef} \approx 230$ kOe pentru toți compușii, cu excepția $CeFe_2$ (vezi tabela 7.8). Prin urmare, cîmpul la nucleul de Fe nu depinde de proprietățile magnetice ale atomului pămînt rar.

Tabela 7.8

Cîmpul magnetic hiperfin H_{ef} la nucleul de fier și deplasarea izomerică δ pentru unii compuși intermetalici Fe – pămînt rar [82]

Compus	H_{ef}(kOe) la nucleul Fe la $T = 78$ K	δ(cm/s) la 78 K
$CeFe_2$	212	0,063
	312	0,031
$SmFe_2$	220	0,050
$DyFe_2$	228	0,024
$HoFe_2$	226	0,022
$ErFe_2$	232	0,019
$TmFe_2$	231	0,025

Deși configurația păturii $4f$ a pămînturilor rare diferă de la un element la altul, cîmpul H_{ef} determinat experimental este aproximativ același. Acest lucru sugerează că contribuția la cîmpul magnetic la nucleu datorită polarizării electronilor de conducție este identică pentru toți compușii. O astfel de situație poate apărea numai dacă polarizarea electronilor de conducție provine în principal din interacțiunea cu electronii d ai atomilor de Fe. Deplasarea izomerică de ordinul a 10^{-2} cm/s și valoarea cîmpului magnetic la nucleu arată că banda $3d$ a subrețelei de Fe are proprietăți similare cu cea a fierului metalic, prezentînd o valoare mai scăzută a cîmpului hiperfin, ceea ce indică o tendință de completare a benzii d a fierului de către electronii de conducție datorați contribuției pămînturilor rare.

Spectrul Mössbauer al compusului $CeFe_2$, format din două sextete, indică prezența a două poziții de fier diferite din puncte de vedere magnetic.

Rezultate asemănătoare s-au obținut [83] și pe compușii $ZrFe_2$ și $TmFe_2$. Spectrul de absorbție format din două sextete (fig. 7.20) este explicat și aici prin existența a două poziții de fier diferite din punct de vedere magnetic.

Prezența unei axe magnetice (de exemplu [111], direcția de magntizare ușoară) face să apară două unghiuri diferite între tensorul gradient de cîmp electric și cîmpul magnetic: $\theta = 0$ și $\theta = 70°32'$. Celor două poziții diferite ale fierului le corespund două cîmpuri efective la nucleu, $H_{ef} = 206$ kOe pentru $\theta = 0$ și $H_{ef} = 223$ kOe pentru $70°32'$, cu un raport al intensităților liniilor de 1 : 3.

Mai recent, Bowden, Bunbury și Guimaraes [84] au găsit pentru compușii $ErFe_2$, $TbFe_2$ și $SmFe_2$ că spectrul este format din suprapunerea

a două sextete, cu un raport al intensităţilor de 3 : 1, similar cu cel găsit de Wertheim, Jaccarino şi Wernick, [83]. Pentru compuşii $DyFe_2$ şi $HoFe_2$ s-a găsit un singur sextet pentru Fe la temperatura camerei, care poate

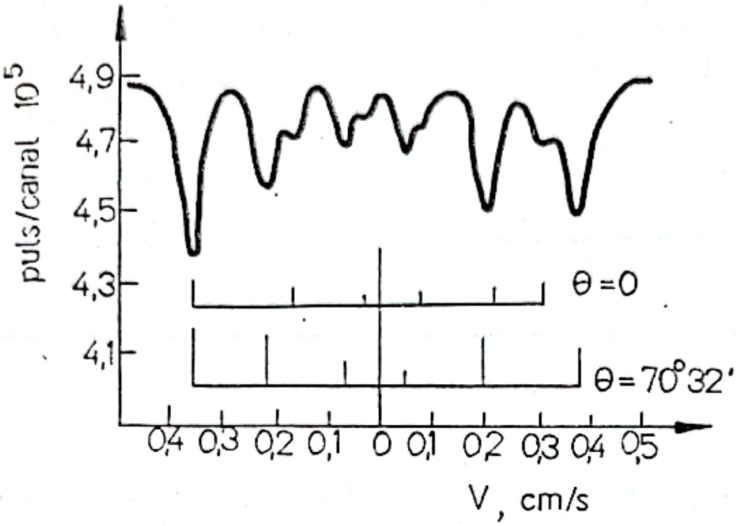


Fig. 7.20. — Spectrul magnetic hiperfin al ^{57}Fe în $ZrFe_2$ la 4 K[83].

fi explicat prin aceea că magnetizarea are loc în acest caz în lungul direcţiei [100], în timp ce în compuşii care conţin Er, Tb sau Sm direcţia de magnetizare ar fi [111].

7.2.3. EFECTUL MÖSSBAUER ÎN COMPUŞI INTERMETALICI Sn — PĂMÎNT RAR

Diagramele de stare ale sistemelor staniu — pământ rar indică prezenţa unei serii de compuşi intermetalici. În cele ce urmează ne propunem să discutăm cercetările de efect Mössbauer efectuate pe sistemele de forma RSn_3.

Compuşii de forma RSn_3 au structura cubică cu feţe centrate de tipul $AuCu_3$, staniul ocupînd o poziţie cu simetrie tetragonală, cu un gradient de cîmp electric la nucleu nenul. Compuşii intermetalici mai des studiaţi în literatură [85]—[88] sînt $PrSn_3$, $NdSn_3$, $CeSn_3$ şi $SmSn_3$. Rezultatele sînt întrucîtva contradictorii şi ne propunem să le analizăm în cele ce urmează.

Borsa, Barnes şi Reese [85], încercînd o corelare între rezultatele RMN şi Mössbauer, au obţinut spectre bine rezolvate pentru $PrSn_3$, $NdSn_3$ şi $SmSn_3$, care au un aspect asemănător, independent de natura elementului de pământ rar în compus. S-a evidenţiat o despicare cuadrupolară a primei stări excitate a Sn ($\Delta E_Q = 1{,}1$ mm/s), independentă de temperatură, fără a se observa vreo despicare magnetică. Faptul că despicarea cuadrupolară calculată teoretic este mai mică cu un ordin de mărime decît cea experimentală, conduce la ideea că interacţiunea hiper-

fină magnetică este mascată de cea cuadrupolară, idee verificată prin măsurători de susceptibilitate magnetică. După afirmațiile lui Loewenhaupt și Hüfner [87] s-ar părea că pentru compușii menționați s-a pus în evidență ulterior (lucrare nepublicată) o despicare magnetică hiperfină care s-a explicat prin existența a două poziții diferite de Sn.

Măsurători foarte recente [88] evidențiază o despicare hiperfină în spectrele de absorbție ale compusului $PrSn_3$ (fig. 7.21). Rezultatele se explică pe baza unui model în care se consideră că Sn ocupă poziții neechivalente. Într-o poziție se manifestă atît interacțiuni magnetice, cît și electrice, iar în a doua numai cele de natură electrică. Din aria închisă de curbele de absorbție rezultă că doar pentru 1/3 din nucleele de Sn există un cîmp magnetic la nucleu. Mărimea interacțiunii cuadrupolare este aceeași pentru ambele poziții de Sn. Rezultatul se interpretează astfel în sensul că ionii de pămînt rar produc un cîmp hiperfin transferat la nucleele de Sn prin polarizarea electronilor de conducție. Dacă ionii de pămînt rar au o ordonare antiferomagnetică de tip II, cîmpul total la nucleul de Sn va fi zero, deoarece toți atomii de Sn vor fi înconjurați de un număr egal de spini orientați contrar. Dacă ordonarea ionilor pămînt rar este de tip I (pături feromagnetice în planul (100) cuplate antiferomagnetic), atunci spinii vecini sînt distribuiți în așa fel, încît pentru 1/3 din nucleele de Sn cîmpul magnetic la nucleu este diferit de zero, iar pentru restul este nul.

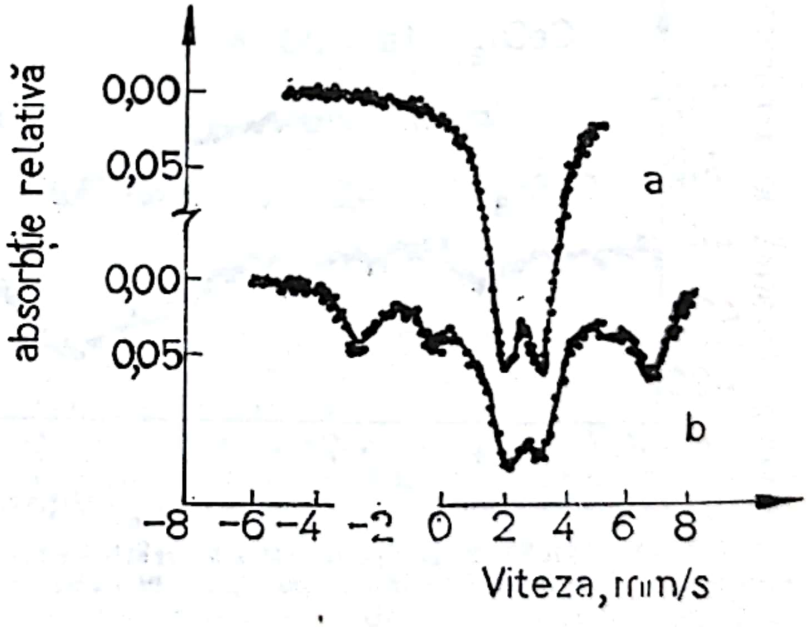


Fig. 7.21. — Spectrul de absorbție al ^{119}Sn în $PrSn_3$ [88].
a — la 77 K, *b* — la 4,2 K.

Pentru compusul $NdSn_3$, rezultatele sînt asemănătoare cu cele din cazul $PrSn_3$, dar curba este mult mai largă, ceea ce se pune pe seama unei ordonări mai complexe a spinilor.

Modelul bazat pe existența a două poziții ale staniului este adoptat și de Loewenhaupt și Hüfner [87] pentru interpretarea spectrului Möss-

bauer al ^{119}Sn în compusul $EuSn_3$. În ipoteza că momentele magnetice ale Eu sînt ordonate feromagnetic în straturi, iar straturile între ele antiferomagnetic, vor exista două poziţii neechivalente ale Sn : una pentru care există un cîmp H_{ef} puternic, Sn(I), şi alta în care practic acesta este nul, Sn (II). Raportul populaţiei Sn (I) /Sn (II) este 1 : 2, cîmpurile efective la nucleul de Sn fiind $H_{ef}(Sn(I)) = 159$ kOe, şi, respectiv, $H_{ef}(Sn(II)) = 27$ kOe.

Spectrul Mössbauer al compusului $CeSn_3$ [86] la 4,2 K evidenţiază existenţa a două faze, întrucît, pe lîngă despicarea cuadrupolară care se observă la temperatura camerei (fig. 7.22), în acest caz apare şi un spectru hiperfin cu şase linii.

Faza feromagnetică, care apare la 4,3 K este atribuită ionilor Ce^{3+}, în timp ce dubletul cuadrupolar s-ar datora ionilor Ce^{4+}. Ideea trecerii unora dintre ionii trivalenţi de ceriu în starea tetravalentă nemagnetică este sugerată şi de variaţia cu temperatura a susceptibilităţii magnetice (existenţa unui minim la 60 K). Cîmpul efectiv la nucleul de staniu în faza magnetică, calculat din datele Mössbauer, este de 65 kOe. Valoarea cîmpului magnetic determinat din deplasarea Knight şi datele de susceptibilitate magnetică este de 61 kOe. Concordanţa dintre cele două valori dovedeşte că ideea existenţei celor două faze de Sn — una magnetică şi una nemagnetică — este corectă.

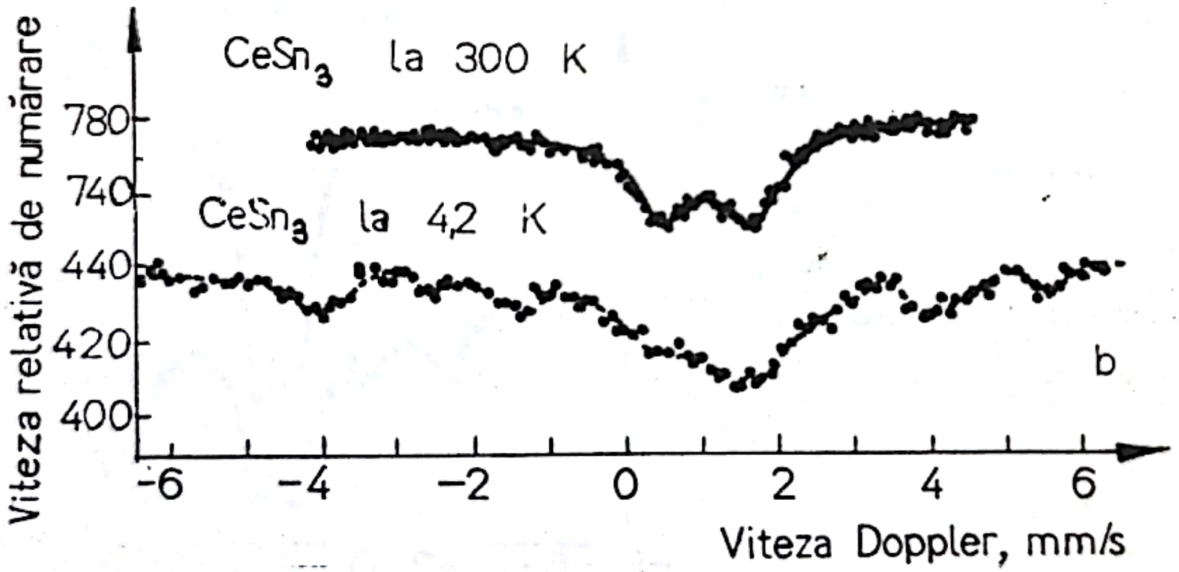


Fig. 7.22. — Spectrul Mössbauer al ^{119}Sn în $CeSn_3$ [86].
a — la 300 K, *b* — la 4,2 K.

Shenoy şi colab. [88], neobservînd despicarea hiperfină magnetică pentru $CeSn_3$ la temperaturi scăzute, sugerează că variaţia susceptibilităţii magnetice cu temperatura nu poate fi atribuită trecerii ceriului din starea magnetică (trivalentă) în cea nemagnetică (tetravalentă), ci mai degrabă s-ar explica prin efecte de cîmp cristalin.

Scanned with OKEN Scanner

7.2.4. EFECTUL MÖSSBAUER ÎN COMPUȘI INTERMETALICI PE BAZĂ DE PĂMÎNTURI RARE

Vom analiza în cele ce urmează rezultatele obținute pe cîțiva compuși ai pămînturilor rare studiați prin efect Mössbauer. Vom începe cu compușii intermetalici pe bază de ^{161}Dy, apoi vom discuta pe cei conținînd ^{151}Eu și ^{153}Eu și, în fine, ^{169}Tm.

Nowik [89], Nowik, Ofer și Wernick [90] au studiat cîțiva compuși intermetalici ai disprosiului, ridicînd spectrele de absorbție a radiației de 26 keV a ^{161}Dy. Rezultatele obținute sînt sintetizate în tabela 7.9.

Tabela 7.9

Interacțiunile hiperfine magnetice și deplasările izomerice (în raport cu Dy_2O_3) observate în compușii intermetalici ai Dy

Compus	Despicare totală la 4,2 K, cm/s	H_{ef} față de ionul liber	Deplasarea izomerică, mm/s
Dy	43,7	1,00	1,9
$DyAl_2$	44,3	1,015 ± 0,02	0,55
$DyMn_2$	43,7	1,00 ± 0,02	1,65
$DyFe_2$	49,7	1,14 ± 0,02	1,8
$DyCo_2$	45,6	1,04 ± 0,02	1,7
$DyNi_2$	43,1	0,985 ± 0,02	1,9
$DyCu_2$	43,7	1,00 ± 0,02	−0,2
$DyGa_2$	44,0	1,01 ± 0,02	−0,4
$DyRu_2$	43,7	1,00 ± 0,02	1,0
$DyRh_2$	43,0	0,985 ± 0,02	1,2
$DyIr_2$	44,5	1,02 ± 0,02	0,3
$DyPt_2$	44,0	1,01 ± 0,02	0,45
$DyFe_5$	47,0	1,08 ± 0,05	0,8
$DyCo_5$	46,0	1,05 ± 0,02	0,5
$DyNi_5$	—	—	0,65
DyNi	44,5	1,02 ± 0,02	1,45

Valoarea constantei de interacțiune cuadrupolară este aproximativ aceeași pentru toți compușii studiați, iar efectele cîmpului cristalin sînt relativ mici, cu excepția compușilor cu Co și Fe.

Din măsurătorile de magnetizare ale lui Skrabek și Wallace [91] s-au găsit că pentru unii compuși intermetalici momentele magnetice pe ionul de Dy au fost cu circa 20% mai mici decît valoarea corespunzătoare metalului pur. Presupunînd că numai ionii Dy^{3+} posedă momente magnetice în acești compuși, rezultatele s-au interpretat presupunînd că momentele magnetic ale ionilor Dy^{3+} sînt mai mici decît valoarea corespunzătoare ionului liber, datorită efectelor de cîmp cristalin.

Ulterior, măsurătorile prin efect Mössbauer ale lui Nowik, Ofer și Wernick [90] efectuate la 4,2K arată că, dimpotrivă, momentele magnetice ale Dy^{3+} sînt foarte apropiate de valoarea pentru ionul liber. Pentru explicarea rezultatelor măsurătorilor de magnetizare se sugerează că proba nu a fost la saturație magnetică sau că și alți ioni posedă momente

Scanned with OKEN Scanner

magnetice cuplate antiferomagnetic cu ionii Dy^{3+}. În conformitate cu rezultatele lui Ofer şi colab. [92]—[93] şi, după cum se vede din tabela 7.9, cîmpul magnetic hiperfin în compuşii care conţin Fe este cu 14% mai mare decît în Dy metal (valoarea în Dy metal este egală cu valoarea pentru ionul liber). Acelaşi rezultat s-a găsit şi pentru compusul intermetalic $TmFe_2$ [94] (efectul măsurat pe nucleul ^{169}Tm), pentru $ErFe_2$ [95], pentru $DyCo_5$ [96] şi pentru alţii. Aceste fapte confirmă ideea că în sistemele intermetalice RM_2 (M = Fe, Co) există un cîmp magnetic hiperfin adiţional, provenit din electronii învelişului $3d$ şi electronii de conducţie polarizaţi de către aceştia. Pentru compuşii intermetalici care nu conţin Fe, de exemplu $DyAl_2$ [92], $DyCu_2$, $DyGa_2$, $DyRu_2$ şi alţii [90], cîmpurile hiperfine sînt aceleaşi cu valoarea pentru ionul liber.

Din tabela 7.9 se vede că, pentru compuşii DyM_2 conţinînd metale $3d$ (Mn, Fe, Co, Ni), deplasarea izomerică este egală cu cea pentru Dy metal. Pentru compuşii cu metale $4d$ (Rh, Ru), numărul efectiv de electroni de conducţie care contribuie la deplasarea izomerică este circa 60% din numărul de electroni de conducţie în Dy metalic. Pentru compuşii cu metale $5d$ (Pt, Ir), numărul efectiv de electroni de conducţie scade la 25% din numărul celor pentru Dy metal, iar în cazul Cu şi Ga numărul electronilor de conducţie este nul, iar deplasarea izomerică pentru $DyFe_5$, $DyCo_5$ şi $DyNi_5$ este aproximativ 30% din cea a compuşilor DyM_2.

Cercetările de efect Mössbauer întreprinse asupra Eu par a fi mai numeroase şi mai complete, studiindu-se spectrele de absorbţie ale Eu, folosit atît ca sursă [97], cît şi ca absorbant [98]—[100] (ne referim doar la compuşii intermetalici). Îndeosebi a fost urmărită problema legăturii dintre deplasarea izomerică şi cîmpul magnetic hiperfin la nucleu. Eu formează compuşi intermetalici atît în starea bivalentă ($EuAl_2$, $EuAl_4$, $EuCu_2$, $EuZn_2$, $EuPd_2$, $EuPt_2$), cît şi în cea trivalentă ($EuPd_3$, $EuRh_3$).

Rezultatele măsurătorilor de efect Mössbauer pentru o serie de compuşi intermetalici de europiu sînt date în tabela 7.10.

Tabela 7.10

Compuşi intermetalici de europiu studiaţi prin efect Mössbauer [89], [98] — [100]

Compus	Temperaturi de tranziţie, K	Deplasare izomerică, cm/s	H_{ef} kOe
Eu metal	87 (T_N)	— 0,82	(265 ± 10) la 4,2 K
$EuCu_2$	$20 > T_N > 4{,}2$	— 0,88	(196 ± 10) la 1,8 K
$EuAl_2$	$77 > T_N > 20$	— 0,97	(278 ± 10) la 1,8 K
$EuAl_4$	~ 6	— 1,14	(290 ± 10) la 1,8 K
$EuPt_2$	~ 60	— 0,83	(120 ± 7) la 1,8 K
$EuRh_2$	—	+ 0,20	—
$EuZn_2$	~ 23 (T_N)	— 0,94	238 ± 10
$EuPd_2$	~ 80	— 0,95	<20
$EuPd_3$	—	+ 0,36	—

Wickman şi colab. [98] au încercat să coreleze cîmpurile magnetice hiperfine observate în compuşi cu Eu^{2+} cu deplasările izomerice ale ace-

Scanned with OKEN Scanner

loraşi compuşi. Presupunînd cîmpul magnetic hiperfin ca fiind datorat învelişului ionic şi polarizarea electronilor de valenţă aceeaşi în toţi compuşii, ar trebui să rezulte o relaţie liniară între H_{ef} şi deplasarea izomerică. Datele experimentale nu confirmă această dependenţă, ceea ce arată că supoziţia nu este corectă.

Problema deplasării izomerice a fost discutată [100] cu scopul de a stabili dacă teoriile existente, conform cărora deplasarea izomerică este un produs între un factor electronic şi unul nuclear, este valabilă în compuşii intermetalici. Elementul Eu este foarte potrivit pentru asemenea verificări. Pentru aceasta ar trebui comparate deplasările izomerice obţinute pentru diferitele tranziţii ale izotopilor aceluiaşi element. Eu prezintă doi izotopi interesanţi din punctul de vedere al efectului Mössbauer : ^{151}Eu, caracterizat printr-o radiaţie de 21,7 keV şi ^{153}Eu, cu 97 şi 103 keV.

În figura 7.23 se dau variaţiile deplasărilor izomerice ale radiaţiei de 103 keV (respectiv 97 keV) în funcţie de deplasarea izomerică a liniei de 21,7 keV pentru diferiţi absorbanţi. În ambele cazuri, punctele experimentale se găsesc pe o dreaptă care trece prin origine, dovedindu-se că, în limita erorilor experimentale, teoria deplasării izomerice este valabilă şi pentru compuşii intermetalici.

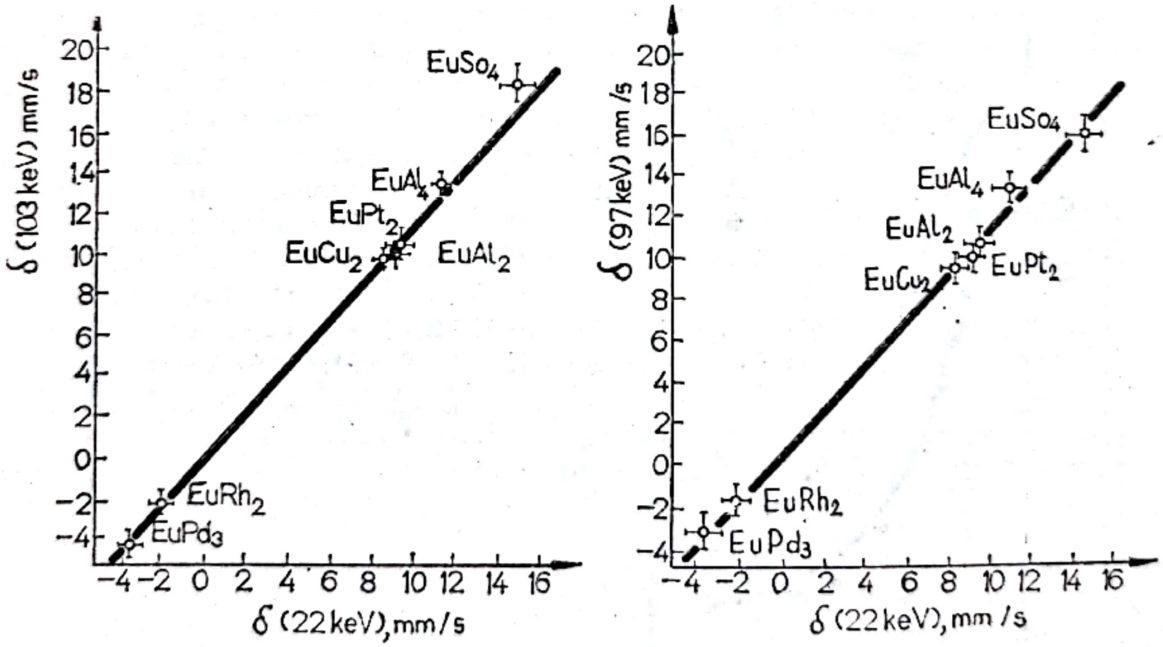


Fig. 7.23. — Deplasările izomerice ale tranziţiei de 103 keV şi 97 keV ale ^{153}Eu în funcţie de deplasările izomerice ale tranziţiei de 21,7 keV în ^{151}Eu [100].

Anomalia găsită pentru deplasarea izomerică a Eu — metal se datoreşte foarte probabil temperaturii Debye scăzute a acestui metal şi existenţei unor impurităţi. Temperaturile Debye ale compuşilor intermetalici ai Eu estimaţi din măsurătorile Mössbauer sînt situate în domeniul de valori 160 ~ 200 K. Din analiza spectrului de absorbţie al liniei γ de 103 keV

a ^{153}Eu în Eu metal, s-a estimat temperatura Debye a Eu metal la 4 K ca fiind de (94 ± 6) K.

Relativ recent [97] s-a măsurat despicarea hiperfină a liniei de 103,2 keV a ^{153}Eu în $SmFe_7$, Sm_2Co_{17} şi Sm_2Ni_{17}, folosite ca surse în experienţe Mössbauer. Menţionăm doar valorile mari ale cîmpului efectiv la nucleu (1 337 kOe pentru $SmFe_2$, 1 540 kOe pentru Sm_2Co_{17} şi 360 kOe pentru Sm_2Ni_{17}). Natura acestor cîmpuri este aceeaşi ca în cazul $DyFe_2$ şi $DyCo_2$ [91], pe care le-am analizat anterior.

Studiind efectul Mössbauer în cîţiva compuşi intermetalici de tuliu Uhrich, Genin şi Barnes [104] au măsurat dependenţa de temperatură a despicării cuadrupolare a tranziţiei de 8,4 keV a ^{169}Tm pentru compuşi de tipul TmX_2, unde X este un alt element de tranziţie. În figura 7.24 este dată dependenţa de temperatură a despicării cuadrupolare a stării excitate de 8,42 keV a ^{169}Tm în $TmRu_2$, $TmRe_2$ şi $TmMn_2$.

Datele experimentale au putut fi descrise pe baza unui model de cîmp cristalin care conţine numai parametrul C_2^0. În figura 7.24, curbele pline reprezintă cea mai bună fitare a teoriei cu datele experimentale pentru $TmMn_2$ şi $TmRu_4$ pe baza acestui model, iar curba întreruptă reprezintă acelaşi lucru pentru $TmRe_2$.

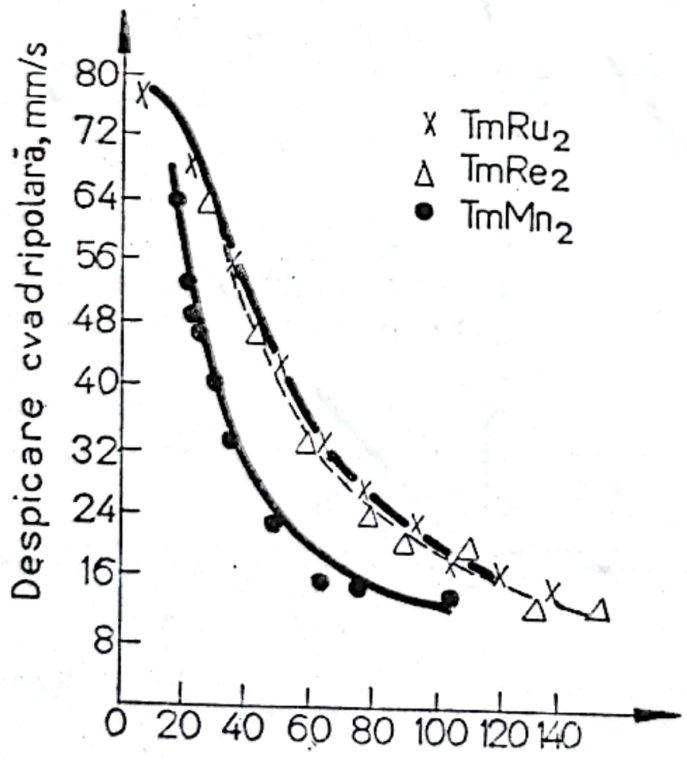


Fig. 7.24. — Dependenţa de temperatură a despicării cuadrupolare a stării excitate de 8,42 keV a ^{169}Tm în $TmRu_2$, $TmRe_2$ şi $TmMn_2$ [104].

S-au analizat mai sus cîţiva compuşi intermetalici în care efectul s-a măsurat pe nuclee magnetice. Menţionăm că s-au făcut cercetări de efect Mössbauer şi pe compuşi intermetalici R—M, în care M este un metal diamagnetic. Astfel s-a urmărit [105] dependenţa cîmpului magnetic

efectiv care acționează la nucleul ionului nemagnetic Ir de proprietățile ionului de pămînt rar pentru compușii $NdIr_2$, $PrIr_2$, $SmIr_2$, $GdIr_2$, $TbIr_2$, $DyIr_2$ și $HoIr_2$, toți avînd celula unitară cubică. Ionul de pămînt rar are o simetrie cubică, iar ionii de Ir ocupă cele patru colțuri ale unui tetraedru. Aceasta poate da naștere unor poziții magnetice neechivalente ale ionilor de Ir în funcție de valoarea unghiului θ dintre axa de magnetizare ușoară și axele gradienților de cîmp axial-simetric. Măsurătorile, realizate pe o gamă largă de temperatură, au arătat că deasupra temperaturilor Curie toate spectrele constau din două linii de absorbție care provin din despicarea cuadrupolară a stării fundamentale $3/2^+$ a ^{193}Ir, iar parametrii de despicare cuadrupolară sînt aproape egali pentru toți compușii, fără să existe vreo variație sistematică în mărimea lor.

7.3. STUDIUL PRIN EFECT MÖSSBAUER AL FERITELOR SPINELICE ȘI AL GRANAȚILOR

7.3.1. ORDONAREA MAGNETICĂ ÎN SUBSTANȚE FERIMAGNETICE

În substanțele ferimagnetice, ordonarea magnetică implică două sau mai multe subrețele interpenetrante, magnetizate spontan în diferite direcții. Întrucît există numeroase sisteme ferimagnetice, în cele ce urmează ne vom limita doar la analiza cîtorva tipuri mai reprezentative. În figura 7.25 sînt ilustrate cîteva structuri magnetice ale substanțelor în cristale ferimagnetice :

— cazul *a*) este cazul cel mai obișnuit al feritelor spinelice, în care subrețelele sînt formate din același tip de atomi, diferind însă populațiile celor două subrețele ;

— cazul *b*) este cazul obișnuit al granaților de fier și al pămînturilor rare, în care două subrețele de fier *A* și *B* sînt cuplate cu o subrețea *C* a ionilor de pămînt rar ;

— cazul *c*) este cazul mai complicat al unei structuri triunghiulare, întîlnită, de exemplu, în spineli de crom. În general, forma detaliată

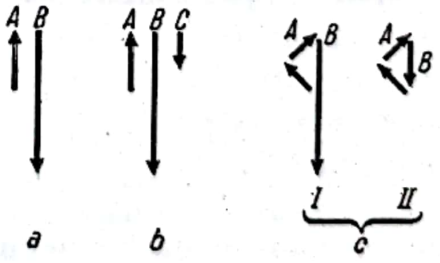


Fig. 7.25. — Structuri magnetice ale subrețelelor în cristale ferimagnetice.

a ordonării magnetice depinde de structura cristalină a compusului ferimagnetic. Dintre substanțele cu proprietăți ferimagnetice cele mai intens studiate sînt „spinelii" și „granații".

Formula chimică generală pentru compușii spinelici este MQ_2X_4, unde X este un ion bivalent, nemagnetic, ca oxigen, sulf sau seleniu, M un ion bivalent al unui metal, ca Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn sau Mg, și Q un ion metalic trivalent, ca Mn, Fe, Co, Al sau Ga.

Spinelii care conțin fier, de tipul MFe_2O_4, se numesc ferite, cea mai simplă ferită fiind binecunoscuta magnetită Fe_3O_4. În structura spinelică, ionii de oxigen O^{2-} formează o rețea cubică cu fețe centrate, iar ionii metalici Fe^{3+} și M^{2+} sînt localizați în interstițiile dintre ionii O^{2-}. Există două tipuri de interstiții : unul, notat cu *A*, sau tetraedric, în care metalul este înconjurat de patru atomi de oxigen, și altul, notat cu *B*, sau octaedric, în care metalul este înconjurat de șase atomi de oxigen (fig. 7.26).

Sînt cunoscute două tipuri de structuri spinelice. Într-unul din aceste tipuri, numit *normal*, ionii de Fe^{3+} ocupă locurile *B*, iar ionii M^{2+} locurile *A*. În cel de-al doilea tip, numit *invers*, ionii M^{2+} ocupă locurile *B*, iar ionii de Fe^{3+} sînt distribuiți în mod egal între locurile *A* și restul locurilor *B*. Evident că între aceste două tipuri extreme este posibilă o gamă largă de structuri intermediare, care pot fi obținute în diferite condiții de preparare.

În cazul magnetitei, ionul Fe^{3+} se găsește într-o stare cu spinul $S = 5/2$ și moment orbital nul. Astfel fiecare ion ar trebui să contribuie cu $5\mu_B$ la momentul de saturație. Ionii cu Fe^{2+} au spinul 2 și ar trebui să contribuie cu $4\mu_B$. Astfel numărul de magnetoni Bohr pentru o unitate de formulă Fe_3O_4 ar trebui să fie $2 \times 5 + 4 = 14$ dacă toți spinii ar fi paraleli. Valoarea găsită de 4,1 μ_B poate fi explicată numai dacă se

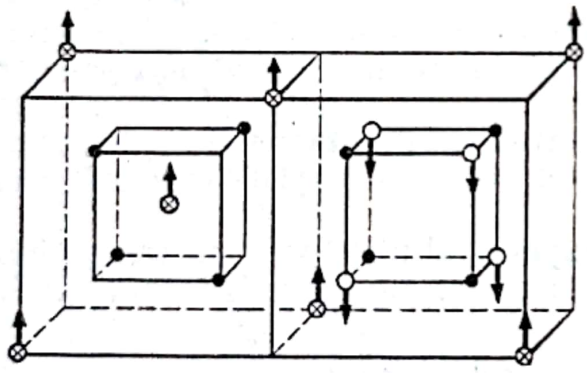


Fig. 7.26. — Doi octanți ai unei celule cubice elementare ai unei structuri spinelice.

presupune că momentele ionilor de Fe^{3+} sînt antiparalele între ele, iar momentul măsurat provine numai din contribuția ionilor Fe^{2+}. Acest lucru a fost arătat de către Néel [106], a cărui lucrare a constituit baza teoretică pentru explicarea proprietăților magnetice ale feritelor. Néel presupune că la originea ferimagnetismului feritelor stă o interacțiune

antiferomagnetică între ionii de fier a subrețelelor tetraedrice și octaedrice care își aliniază momentele lor magnetice în direcții opuse. Această teorie, care explică suficient de bine proprietățile magnetice ale feritelor, a fost extinsă de Yafet și Kittel [107], care au arătat că subrețelele tetraedrice și octaedrice pot fi în unele cazuri subdivizate în subsubrețele, astfel încît vectorii rezultanți ai momentelor magnetice ale subrețelelor sînt aliniați în direcții opuse unul față de altul, conducînd la ferimagnetism.

Formula chimică generală pentru compușii cu structură de granați este $M_3Q_2P_3O_{12}$. Aici O este oxigen, iar M, Q și P sînt ionii metalici magnetici, care ocupă diferite poziții în rețeaua cristalină și care de obicei sînt toți trivalenți. Au fost intens studiați granatul de ytriu-fier $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$ și granații de fier—pămînturi rare $R_3Fe_2Fe_3O_{12}$, unde R este un metal de pămînt rar, ca Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb sau Lu.

Structura granaților este constituită, ca și în cazul structurii spinelice, din două tipuri de interstiții ali *A* și *B*, care sînt înconjurați de patru, respectiv de șase ioni de oxigen. Aceste poziții interstițiale sînt toate ocupate de ioni de fier în raportul 3 : 2. Ionii de pămînt rar ocupă al treilea tip de poziții, *C*, fiind înconjurați de opt oxigeni; ei sînt prea mari pentru a ocupa unul din locurile ionilor de fier și prea mici pentru a înlocui ionii de oxigen. Ionii magnetici de pămînt rar sînt cuplați cu rezultanta momentelor celor două subrețele de fier prin interacțiuni de schimb antiparalele, care sînt însă slabe în comparație cu interacțiunea dintre ionii de fier prin intermediul ionilor diamagnetici.

7.3.2. CÎMPURI HIPERFINE ÎN FERITE SPINELICE ȘI GRANAȚI

Problema de bază care se pune în cazul feritelor spinelice și al granaților este de a explica în mod consistent originea și valoarea relativă a cîmpurilor hiperfine la pozițiile *A* și *B*.

Din lucrările teoretice ale lui Marshall [8], Watson și Freemann [108] rezultă că, la un nucleu dat, cîmpul magnetic poate apărea ca rezultat al diferitelor interacțiuni. Se consideră că contribuția de bază la cîmpul magnetic este adusă de către interacțiunea de contact Fermi a nucleului cu electronii *s* ai învelișului ionic (vezi relația (4.94)) din cauza polarizării învelișului electronic de către spinul necompensat, de exemplu al electronilor $3d$ pentru elementele de tranziție din grupa fierului. Gradul de polarizare al învelișului și contribuția sa la cîmpul magnetic al nucleului depind substanțial de momentul magnetic efectiv al ionului. Un cîmp extrem de important la nucleu poate să apară de asemenea ca rezultat al interacțiunii dipol-dipol a nucleului cu electronii $3d$, din cauza momentului unghiular orbital neînghețat al electronilor $3d$, a amestecării electronilor $4s$, a polarizării lor în banda $3d$ etc. Măsurarea cîmpului magnetic la nucleul de Fe^{3+} în diferiți compuși cu ajutorul efectului Mössbauer face posibilă evaluarea contribuțiilor diferiților factori enumerați mai sus.

Primele determinări prin efect Mössbauer ale cîmpurilor hiperfine ale unor ferite spinelice, ca $NiFe_2O_4$, au condus la valori ale cîmpului efectiv H_{ef} de 510 [9], [109] şi (510 $\pm$ 20) kOe [110], valori apropiate de cele obţinute în cazul α—Fe_2O_3 (structură hexagonală) de 515 kOe [111] şi (515 $\pm$ 20) kOe [110]. Aceste rezultate arătau că, în limita erorilor experimentale, cîmpurile hiperfine la nucleele de Fe^{3+} în poziţiile A şi B erau aceleaşi. Interpretînd rezultatele experimentale de mai sus, Watson şi Freeman [108] au sugerat că pentru ferite H_{ef} este independent de structură, iar calculul cîmpului hiperfin prin metoda polarizării de schimb propusă de aceşti autori este valabilă pentru ionii atît din poziţie tetraedrică, cît şi octaedrică. Aceste calcule conduc la valoarea de — 630 kOe, considerată în concordanţă bună cu valoarea de $\sim$ 510 kOe obţinută experimental la temperatura camerei (care la 0K creşte cu aproximativ 10%)

În cazul granaţilor de fier, spre deosebire de măsurătorile iniţiale făcute asupra feritelor spinelice, atît din măsurători de efect Mössbauer, cît şi din măsurători de RMN s-au găsit cîmpuri magnetice hiperfine diferite pentru diferitele subreţele. Astfel, pentru granatul de ytriu-fier şi disprosiu-fier, cîmpurile la poziţiile tetraedrice şi octaedrice sînt 390, respectiv 480 kOe [110], [111] la temperatura camerei şi 460, respectiv 540 kOe [110] la temperatura aerului lichid. Cîmpul hiperfin H_{ef} la poziţia octaedrică corespunde cu valoarea cîmpului la Fe^{3+} găsită anterior în ferite, pe cînd ionii la poziţiile tetraedrice au cîmpuri mai mici cu aproximativ 100 kOe. Pentru a explica micşorarea cîmpului hiperfin la poziţia tetraedrică, Watson şi Freeman [108] propun două mecanisme responsabile pentru acest efect : a) existenţa unor distorsiuni posibile de la simetria cubică la poziţiile tetraedrice, care conduc la apariţia unor cîmpuri dipolare suplimentare, şi b) efecte covalente de legătură. În sprijinul acestor mecanisme vin atît datele experimentale privitoare la deplasarea izomerică [110], [113], cît şi observaţiile lui Geller şi Gilleo [114], care au găsit că distanţa Fe^{3+} — O^{2-} în subreţeaua tetragonală în granatul de ytriu-fier este de 1,88 Å, pe cînd aceeaşi distanţă pentru subreţeaua octaedrică este de 2,00 Å, ceea ce conduce în primul caz la creşterea gradului de legătură covalentă.

Măsurători ulterioare, făcute în condiţii de rezoluţie mai bună asupra feritelor spinelice, au permis rezolvarea parţială sau totală a cîmpurilor hiperfine care acţionează la nucleul de Fe^{3+} situat în poziţii tetraedrice şi octaedrice. În cele ce urmează vom trece în revistă principalele date experimentale Mössbauer efectuate asupra feritelor spinelice şi a granaţilor şi interpretarea naturii cîmpurilor hiperfine care acţionează asupra nucleelor diferitelor subreţele.

7.3.3. CERCETĂRI DE EFECT MÖSSBAUER LA FERITE SPINELICE SIMPLE

În general, măsurătorile făcute în condiţii de rezoluţie mai bună au evidenţiat două sau mai multe cîmpuri hiperfine în feritele spinelice.

Scanned with OKEN Scanner

Ferita de $NiFe_2O_4$. Spectrele Mössbauer obținute de Morel [115] au condus la două valori ale cîmpului magnetic efectiv: $H_{ef}(A) = (495 \pm 5)$ kOe și $H_{ef}(B) = (526 \pm 5)$ kOe, la temperatura camerei. Calculul făcut de autor pentru magnetizarea spontană cu ajutorul teoriei lui Weiss dă concordanță bună cu experiența numai dacă se presupune o puternică interacțiune pozitivă $B - B$ între ionii de Ni^{2+} și de Fe^{3+} din pozițiile octaedrice. Kedem și Rothem [116], care au efectuat măsurători pe o ferită de nichel cu structură de spinel invers în care ionii de Fe^{3+} ocupă poziții tetraedrice și octaedrice în număr aproximativ egal, au pus în evidență despicări Zeeman diferite pentru două subrețele tetraedrice și două subrețele octaedrice cu următoarele valori ale cîmpului magnetic efectiv: $H_{ef}(A)$ I = 505, $H_{ef}(A)$ II = 493, $H_{ef}(B)$ I = 539 și H_{ef}(B)II = = 528 kOe. Ei au sugerat o aranjare triunghiulară a spinilor de tip Yafet-Kittel [107]. Chappert și Frankel [117], arătînd că concluziile lui Kedem și Rothem sînt în neconcordanță cu rezultatele măsurătorilor de susceptibilitate magnetică efectuate de Jacobs [118] (care a propus un model coliniar de tip Néel de aranjare a spinilor), au reluat măsurătorile asupra feritei de $NiFe_2O_4$ în cîmp magnetic exterior longitudinal la $T = 4{,}2$ K, găsind valorile $H_{ef}(A) = (504 \pm 5)$ și $H_{ef}(B) = (547 \pm \pm 5)$ kOe în cazul aplicării unui cîmp magnetic de 12 kOe și $H_{ef}(A) = = (506 \pm 5)$ și $H_{ef}(B) = (548 \pm 5)$ kOe la cîmp magnetic nul. Acest fapt a permis autorilor să conchidă că structura magnetică a acestei ferite este de tip Néel coliniar (în concordanță cu interacțiunea feromagnetică Ni(B) — Fe(B) sugerată de Morel). Un exemplu de structură Yafet—Kittel este găsit de aceiași autori în cazul substituirii cu crom a fierului, de exemplu în ferita $NiFe_{0,3}\ Cr_{1,7}\ O_4$.

Măsurătorile asupra dependenței de temperatură ale cîmpului hiperfin la nucleul de ^{57}Fe în pozițiile A și B efectuate de Sawatzky, Van der Woude și Morrish [119], care au dat rezultate în concordanță cu cele găsite de Morel [115], arată, după cum era de așteptat, că la pozițiile B cîmpul hiperfin descrește mai rapid cu creșterea temperaturii decît cîmpul hiperfin în A. Momentul magnetic măsurat la 4,2 K s-a găsit de 2,20 μ_B pentru unitatea de formulă, adică pentru ionul de Ni^{2+} (deoarece ionii de nichel sînt în principal localizați la pozițiile B), avînd o temperatură ferimagnetică Néel de 868 K. În figura 7.27 este redat spre exemplificare spectrul Mössbauer pentru ferita de $NiFe_2O_4$ la temperatura camerei. Se vede clar că spectrul poate fi interpretat ca fiind compus din suprapunerea a doi sexteți hiperfini, corespunzînd ^{57}Fe situat în pozițiile A și B.

Ferita de $CoFe_2O_4$. Măsurătorile efectuate asupra feritei de cobalt de van Loef [120] au pus în evidență, ca și în cazul feritei de nichel, cîmpuri magnetice efective la pozițiile tetraedrice și octaedrice $H_{ef}(A) = 510$ și $H_{ef}(B) = 540$ kOe. Măsurătorile au fost reluate de Sawatzky [121], care a arătat că acest spinel nu este complet invers și că gradul de inversiune depinde de tratamentul termic al probei. Momentele magnetice ale unei probe răcite lent și a unei probe călite sînt de 3,4 μ_B și, respectiv, 3,9 μ_B pe unitatea de formulă chimică, iar temperaturile Néel sînt de 798, res-

pectiv 792 K. Aplicînd un cîmp de 55 kOe, s-au putut separa liniile corespunzătoare poziţiilor octaedrice de cele tetraedrice. Liniile care descriu Fe^{3+} în poziţii octaedrice au putut fi analizate presupunînd două cîmpuri magnetice efective pentru o ferită răcită lent şi patru cîmpuri pentru o ferită călită. Pentru interpretarea rezultatelor, autorii au luat în conside-

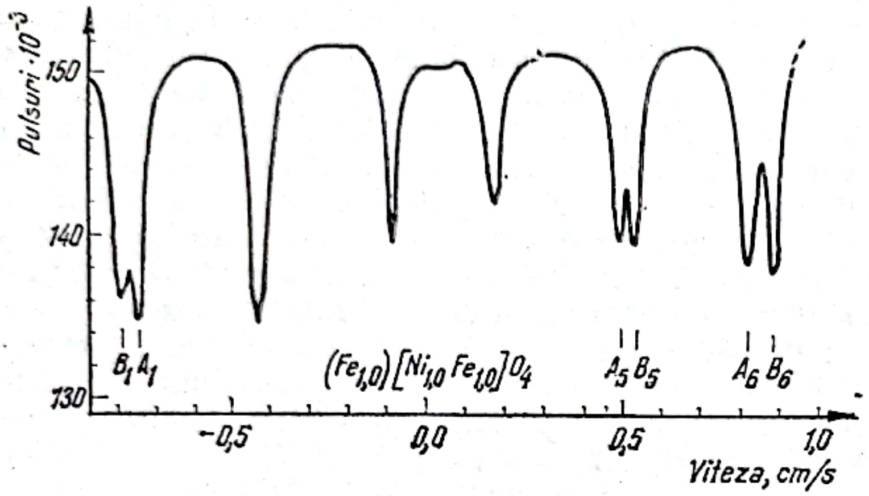


Fig. 7.27. — Spectrul Mössbauer pentru ferita de $NiFe_2O_4$ [119].

rare diferitele interacţiuni posibile de superschimb. Dintre acestea, cea mai puternică este considerată interacţiunea $Fe^{3+}(A) - O^{2-} - Fe^{3+}(B)$, aşa-numita interacţiune $A-B$, interacţiunile $A-A$ şi $B-B$ fiind mai slabe. Se presupune că descreşterea lui $H_{ef}(B)$ la temperatura camerei se datoreşte unei slăbiri a interacţiunii $A-B$ din cauza înlocuirii în unele din poziţiile A a Fe^{3+} cu Co^{2+}.

Ferita de $MnFe_2O_4$. Wieser, Meisel şi Kleinstück [122] au obţinut spectre Mössbauer pentru ^{57}Fe în ferita de $MnFe_2O_4$, din care s-au calculat valorile $H_{ef}(A) = (470 \pm 25)$ şi $H_{ef}(B) = (450 \pm 25)$ kOe şi un raport între numărul de ioni în poziţiile tetraedrice şi octaedrice de $(0{,}30 \pm 0{,}10)$. Sawatzky, Van der Woude şi Morrish [123], arătînd că acest raport este în neconcordanţă cu datele de difracţie neutronică ale lui Hastings şi Corliss [124], au reluat măsurătorile, aplicînd probei un cîmp magnetic de 17 kOe în poziţiile tetraedrice şi octaedrice. Ei au obţinut un raport de $(0{,}12 \pm 0{,}02)$, în concordanţă bună cu rezultatele măsurătorilor de difracţie neutronică şi cîmpuri magnetice efective $H_{ef}(A) = (483 \pm 5)$ şi $H_{ef}(B) = (430 \pm 10)$ kOe. O particularitate a feritei de $MnFe_2O_4$ este valoarea scăzută a momentului său magnetic. Momentul magnetic pe unitate de formulă în cazul în care toţi ionii de Mn ar fi bivalenţi ar fi de $5\mu_B$ la 0 K. Momentele magnetice măsurate variază între $4{,}5\mu_B$ şi $4{,}8\ \mu_B$. O explicaţie posibilă ar fi dacă o parte din ionii de Mn ar fi trivalenţi, iar o parte din ionii de fier ar fi bivalenţi, posibilitate puţin probabilă teoretic după calculele lui Lotgering [125]. Spectrele Mössbauer obţinute de Sawatzky, Van der Woude şi Morrish [119] pentru ferita de $MnFe_2O_4$ într-un cîmp magnetic de 55 kOe la 7 K au confirmat calculele lui Lotgering, evidenţiind că nu există ioni de Fe^{2+} în această ferită.

Autorii au explicat valoarea mică a magnetizării, postulînd un aranjament al momentelor magnetice al Fe și Mn în pozițiile A și B ca cel din figura 7.28, model în concordanță cu majoritatea rezultatelor experimentale.

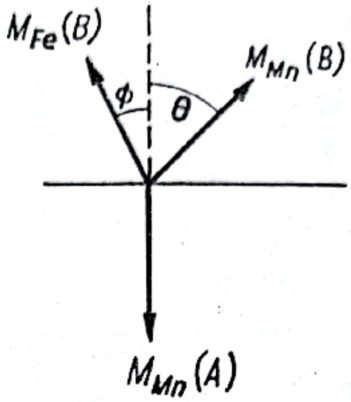


Fig. 7.28. — Aranjamentul spinilor în $MnFe_2O_4$ [119].

Pentru feritele de $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ și $MgFe_2O_4$, Sawatzky, Van der Woude și Morrish [119] au găsit că dependența de temperatură a cîmpului hiperfin la nucleul de ^{57}Fe în pozițiile B și deci magnetizarea feritelor depind de numărul de ioni de Co, Ni, Mg sau de vecinii de ordinul I de fier în poziții A pentru un ion situat în poziția B. Din datele experimentale s-a găsit că raportul dintre interacțiunile de superschimb $Co(A)—Fe(B)$ și $Mn(A)—Fe(B)$ și $Fe(A)—Fe(B)$ este de 0,68, respectiv de 0,66.

Magnetita Fe_3O_4. Magnetita este unul dintre materialele cel mai intens studiate dintre toți compușii de fier. Prin EM acest compus a fost studiat de Bauminger și colab. [110], Ono și colab. [126] și Bauerjee, O'Reilly și Johnson [127]. Evans și Hafner [128], cercetînd spectrul ^{57}Fe la 4,2 K într-un cîmp magnetic de 37 kOe, au obținut un spectru care a putut fi interpretat ca fiind o suprapunere de trei sexteți, corespunzînd cu cel puțin trei specii distincte de ioni de fier. Reluînd măsurătorile, Sawatzky, Van der Woude și Morrish [129], [130] au găsit că forma dependenței cîmpului magnetic hiperfin și a magnetizării de temperatură este aceeași cu o precizie de pînă la 1% pe un interval larg de temperatură (între 300 și 800 K) și că raportul dintre fracțiunile fără recul corespunzătoare pozițiilor octaedrice față de cele tetraedrice este de $(0,94 \pm 0,02)$ la temperatura camerei.

7.3.4. CERCETĂRI DE EFECT MÖSSBAUER LA FERITE SPINELICE CU ATOMI SUBSTITUIȚI

Tot pentru explicarea micșorării cîmpului hiperfin la pozițiile tetraedrice, o serie de autori au efectuat măsurători de efect Mössbauer pe ferite spinelice, în care unul dintre atomii metalici este substituit cu un atom nemagnetic. În cele ce urmează vom analiza cîteva exemple de acest fel.

Studiind ferita $(Zn_x^{2+}\ Fe_{1-x})\ [Ni_{1-x}^{2+}\ Fe_{1+x}^{3+}]\ O_4$ pentru $0 < x < 1$, Goldanski şi colab. [131] au găsit că pentru $x \leqslant 6$ se observă o despicare Zeeman de şase componente. Pentru ferita de nichel pur ($x = 0$) se observă o suprapunere de doi sexteţi cu două valori diferite ale cîmpului magnetic la nucleul de fier $H_{ef}\,(A) = (500 \pm 8)$ şi $H_{ef}\,(B) = (520 \pm 8)$ kOe, corespunzînd poziţiilor tetraedrice, respectiv octaedrice ale fierului. Introducînd zinc, populaţia subreţelei tetraedrice de fier se micşorează, iar reţeaua va fi caracterizată printr-o valoare mai mică a cîmpului magnetic efectiv (fig. 7.29). Întrucît cîmpul magnetic local la nucleul de fier este negativ [132], descreşterea în valoare absolută a cîmpului însemnează o creştere a contribuţiei componentei pozitive la poziţiile tetraedrale în comparaţie cu poziţiile octaedrale ale ionilor de fier. Din datele experimentale rezultă că odată cu creşterea lui x se micşorează cîmpul la nucleul de fier în ambele reţele, ceea ce contrazice datele obţinute de Abe şi colab. [133]. La $x = 0{,}8$ apare o singură linie lărgită. Această apariţie a unei singure linii în spectru este caracteristică pentru ionii de fier în stare paramagnetică, cînd timpul de relaxare spin-reţea este mult mai mic decît timpul de tranziţie nucleară şi nucleul „vede" un spin mediat în timp, care este nul. La înlocuirea totală cu zinc a ionilor de fier din subreţeaua tetraedrică, substanţa este transformată dintr-o stare ferimagnetică ordonată într-o stare paramagnetică.

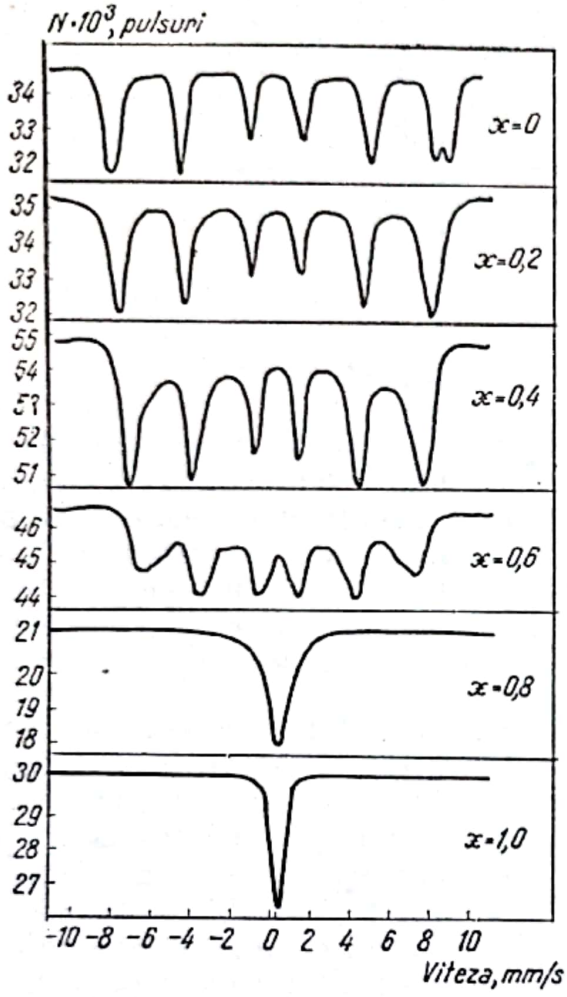


Fig. 7.29. — Spectrul Mössbauer al feritelor de Ni — Zn cu conţinut diferit de zinc [131].

Ruby, Evans şi Hafner [134] au studiat un spinel în care fierul a fost substituit parţial cu Sb. Ei au cercetat efectul Mössbauer al ^{121}Sb în spinelii $Ni_{1+2x}\ Fe_{2-3x}\ Sb_xO_4$ pentru a explica diferitele mecanisme responsabile pentru interacţiunile hiperfine de superschimb. La nucleul ionului de Sb^{5+} înconjurat octaedric de oxigen, ei au găsit un cîmp magnetic intens de (315 ± 10) kOe. Acest cîmp este explicat ca rezultînd în principal din polarizarea de spin a electronilor $5s$ a Sb^{5+} printr-un mecanism de superschimb de amestecare a electronilor $3d$ ai ionului de Fe^{3+}, a electronilor $2p$ ai oxigenului şi a electronilor $5s$ ai ionului de Sb^{5+}.

Scanned with OKEN Scanner

Fatseas și Krishnau [135] au cercetat prin EM ferita $Ni_{1+x}Ge_xFe_{2-x}O_4$ cu $0 \leqslant x \leqslant 0{,}41$, care are o despicare cuadrupolară nulă, rețeaua A comportîndu-se ca un tetraedron perfect. În acest caz, cîmpul dipolar este exclus și descreșterea lui $H_{ef}(A)$ poate fi atribuită numai efectelor de covalență. Autorii atribuie valoarea mai mică a lui $H_{ef}(A)$ față de $H_{ef}(B)$ efectelor de covalență în legăturile $Fe^{3+}-O^{2-}$ la pozițiile A, care conduc la modificarea structurii electronice a Fe^{3+}. Acest lucru este confirmat și de valoarea mai scăzută a deplasării izomerice a Fe^{3+} la pozițiile A în comparație cu B, după cum se vede din curbele $3d^5\ 4s^{\gamma}$ ale Fe^{3+} prezentate de Walker, Wertheim și Jaccarino [113], care leagă covalența de ocuparea parțială a orbitalilor $4s$ de către electronii ionului ligand. Dependența observată a lui $H_{ef}(A)$ și $H_{ef}(B)$ de concentrația x la 300 K este interptetată ca fiind efectul temperaturii Curie. Măsurători făcute la 80 K arată că $H_{ef}(B)$ este independent de x, pe cînd $H_{ef}(A)$ descrește odată cu creșterea lui x. Această micșorare a lui $H_{ef}(A)$ este atribuită modificării adusă de prezența Ge^{4+} în poziții A, ceea ce face legăturile $Fe^{3+}-O^{2-}$ mai covalente.

7.3.5. CERCETĂRI DE EFECT MÖSSBAUER LA FERITE CU STRUCTURĂ DE GRANAȚI

Efectul Mössbauer a nucleului de ^{119}Sn în granați de ytriu-fier și gadoliniu-fier, în care fierul este parțial substituit cu staniu, a fost cercetat de cîțiva autori [136]—[139] în scopul determinării cîmpului magnetic efectiv H_{ef} care acționează asupra atomilor nemagnetici de staniu. Astfel, pentru granatul $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ $(0 < x < 2)$, Belov și Lyubutin [136] au găsit că la valori mici a lui x nucleele de Sn^{4+}, localizate în subrețeaua octaedrică a acestor ferite, erau acționate de un cîmp magnetic efectiv puternic de aproximativ 200 kOe. Avînd în vedere valoarea deplasării izomerice și ținînd cont de proprietățile dielectrice ale granatului de ytriu—fier, s-a conchis că aceste cîmpuri se datoresc polarizării învelișurilor electronice ale atomilor de Sn prin cîmpul de schimb al electronilor $3d$ a atomilor de fier. Aceiași autori au discutat în altă lucrare [137] problema proporționalității cîmpului magnetic efectiv H_{ef} cu momentul magnetic al feritei. S-a găsit că H_{ef} la nucleul de staniu nemagnetic se datorește în principal polarizării învelișurilor ionice de către cîmpul de schimb al interacțiunii dintre subrețelele $a-d$.

Studiind prin efect Mössbauer cîmpul magnetic efectiv care acționează asupra nucleului nemagnetic substituțional de Sn^{4+} în granatul de fier—gadoliniu $Gd_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$, Lyubutin [140] a găsit că valoarea lui H_{ef} în subrețeaua octaedrică este egală cu valoarea obținută pentru granatul $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ și că existența unui punct de compensare a feritei nu afectează valoarea cîmpului magnetic la nucleul de staniu.

Lyubutin, Makarov și Povitski [141] au cercetat cîmpul magnetic efectiv în subrețelele tetraedrice și octaedrice ale granatului

$Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$). Ei au arătat că în granatul de fier contribuţia interacţiunilor dipolare dintre ionii magnetici la H_{ef} este neglijabilă. Principalul motiv al existenţei cîmpurilor diferite în subreţelele *a* şi *d* este faptul că legătura chimică a Fe^{3+} în subreţeaua tetraedrică este parţial covalentă. În figura 7.30 se dă dependenţa de T a cîmpului magnetic efectiv care acţionează la nucleul de Fe^{3+} în subreţelele *a* şi *d* pentru diferite concentraţii x.

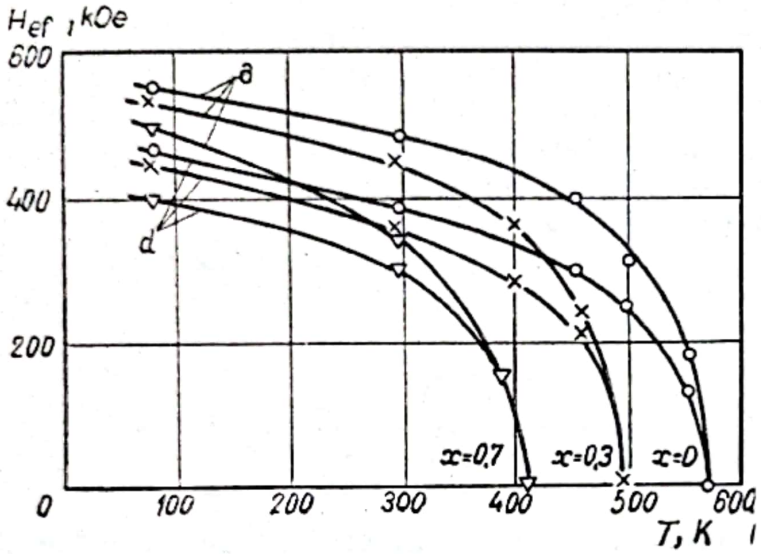


Fig. 7.30. — Dependenţa de temperatură a cîmpului magnetic efectiv la granatul $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ pentru diferite concentraţii x [141].

Comportarea lui H_{ef} la nucleul de Sn, care se aseamănă cu dependenţa corespunzătoare a lui H_{ef} de la nucleul de fier, confirmă o concluzie mai veche a autorilor [137] că H_{ef} la nucleul de ^{119}Sn în subreţeaua octadrică a $\{Y_{3-x}Ca_x\}$ $[Fe_{2-x}Sn_x]$ $[(Fe_3)\ O_{12}$ rezultă în principal din interacţiunea de schimb dintre ionii de Fe^{3+} vecini în subreţeaua tetraedrică, efectuată prin lanţul de schimb

$$Fe^{3+}\ (d) - O^{2-} - Sn^{4+}\ (a) - O^{2-} - Fe^{3+}\ (d).$$

O concluzie asemănătoare a fost formulată şi de Ofer şi Nowik [142], care au cercetat granatul de europiu-fier ($Eu_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$) pentru $0 \leqslant x \leqslant 3{,}03$. Analiza spectrelor de ^{151}Eu arată că $(88 \pm 4)\%$ din cîmpul de schimb care acţionează asupra unui ion de europiu în acest granat este produs de către cei doi vecini de Fe^{3+} cei mai apropiaţi, situaţi în poziţii tetraedrice.

Golovin şi colab. [143] au studiat EM. al ^{121}Sb substituţional în granatul $Y_{2,5}Ca_{0.5}Sb_{0,25}Fe_{4,75}O_{12}$, determinînd un cîmp magnetic efectiv, intens la nucleul de Sb de (290 ± 10)kOe. Întrucît deplasarea izomerică faţă de Sb_2O_3 este nulă, indicînd egalitatea densităţilor electronice la nucleul de ^{121}Sb în granat şi în Sb_2O_3, autorii ajung la concluzia că, cîmpul efectiv la nucleul de ^{121}Sb se datoreşte, în concordanţă cu consideraţiile

lui Watson și Freeman [108], polarizării păturii electronice a atomilor de Sb de către cîmpul electronilor $3d$ ai fierului prin ionii de oxigen. Din deplasarea izomerică rezultă că densitatea electronilor la nucleul de Sb în granat este $|\psi(0)|^2/a_0^3 = 5$ (a_0 = raza Bohr) față de valoarea 2 în cazul substituirii cu staniu în granatul de ytriu—fier. Cum cîmpul magnetic efectiv este același, rezultă că polarizarea atomilor de staniu este dublă față de polarizarea păturilor electronice a atomilor de stibiu.

7.4. DEFECTE DE IRADIERE ÎN SOLIDE

Spectroscopia Mössbauer a fost utilizată cu succes în cîteva cazuri pentru punerea în evidență a defectelor de iradiere formate în special prin dezexcitarea unor nuclee ca urmare a unei reacții nucleare sau a excitației coulombiene.

După Czjzek și Berger [144], procesul de bază care are loc într-o astfel de experiență poate fi descris în trei etape:

a) în urma excitării coulombiene, a unei reacții nucleare sau a captării de neutroni termici se formează o stare excitată a nucleului Mössbauer. Chiar în timpul reacției sau în timpul dezexcitării de la starea de energie înaltă, nucleul primește o energie cinetică de ordinul $\sim 10^2$—$\sim 10^7$ eV, adică mult peste energia prag de deplasare din nodul rețelei și, în consecință, el părăsește locul inițial din rețea;

b) nucleul mobil își pierde treptat energia fie prin excitații electronice, fie prin transfer de energie cinetică la atomii rețelei prin ciocniri, creîndu-se defecte în rețea pînă este complet oprit și revine într-o poziție finală. Durata unui astfel de proces depinde de energia cinetică inițială, dar se estimează că în toate cazurile această durată nu depășește 10^{-12} s;

c) nivelul Mössbauer de joasă energie este populat fie direct în timpul reacției, fie prin tranziții în cascadă de la nivelele de energie înaltă. După cum se știe, viața medie corespunzătoare nivelului Mössbauer, fiind, în general, cuprinsă între 10^{-9}—10^{-7} s, este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît durata procesului de încetinire, descris la punctul b. Spectrul energetic al radiației emisă fără recul, determinat prin medierea în timp a interacțiunilor hiperfine pe durata timpului de viață a stării excitate, este de aceea caracteristic vecinătății nucleului Mössbauer la locul în care revine în repaus.

Problema în care efectul Mössbauer poate aduce informații este aceea a schimbărilor care rezultă în cîmpurile hiperfine asociate cu aceste defecte, precum și a determinării rearanjamentelor electronice care pot să apară.

În cele ce urmează vom trece în revistă cîteva exemple de utilizare a efectului Mössbauer ca instrument de cercetare al defectelor de iradiere în solide.

Gros și colab. [145]—[147] au studiat aliaje de Fe—Ni 50—50 sub formă monocristalină înainte și după iradiere cu neutroni și electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Înainte de iradiere, spectrul avea aspectul unui sextet, determinîndu-se un cîmp intern $H_{ef} = 318$ kOe, o deplasare izomerică $\delta = -0{,}125$ mm/s față de oțel inoxidabil și o despicare cuadrupolară nulă. Proba a fost iradiată cu neutroni cu o energie de peste 1 MeV la un flux de 34.10^{18} neutroni/cm² sub temperatura critică (320°C) în prezența unui cîmp magnetic aplicat în direcția [100]. Spectrul Mössbauer a putut fi descompus foarte clar în doi sexteți, corespunzînd unor cîmpuri interne $H_{ef1} = 288$ și $H_{ef2} = 327$ kOe, cu deplasările izomere $\delta_1 = -0{,}16$ mm/s, $\delta_2 = -0{,}17$ mm/s, prezentînd despicările cuadrupolare $\Delta E_{Q_1} = (0{,}23 \pm 0{,}02)$ și $\Delta E_{Q_2} = (-0{,}12 \pm 0{,}02)$ mm/s.

Prezența a două spectre suprapuse arată că fierul se găsește în două poziții distincte, iar existența unei despicări cuadrupolare măsurabile arată că aceste vecinătăți nu mai prezintă simetrie cubică. În figura 7.31 este indicat spectrul Mössbauer obținut.

Calculele efectuate confirmă prezența în aliaj a două tipuri de domenii ordonate în care magnetizarea este paralelă, respectiv perpendiculară cu axa de simetrie cuaternară în proporție de $(48 \pm 5)\%$, respectiv $(36 \pm 4)\%$, rămînînd $\sim 16\%$ sub formă de cristalite neordonate. De asemenea, analiza spectrelor a permis să se pună în evidență o anizotropie a cîmpului intern, care poate fi explicată printr-o contribuție dipolară a atomilor vecini și o contribuție dipolară a electronilor atomici. Diferența esențială dintre iradierea cu electroni și cea cu neutroni a monocristalului de Fe—Ni 50—50 constă în dimensiunea cristalelor.

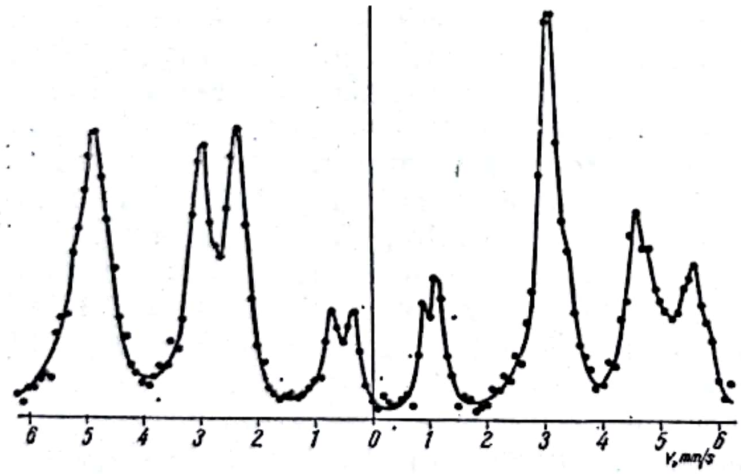


Fig. 7.31. — Spectrul Mössbauer al unui monocristal de aliaj Fe — Ni — 50 — 50 iradiat cu neutroni.

Un al doilea exemplu de cercetare al defectelor de iradiere formate la emisia radiației gama de 14,4 keV îl reprezintă cercetările lui Czjek și Berger [144]. Ei au analizat spectrele Mössbauer obținute prin emisia gama care are loc după reacția de captură neutronică $^{56}Fe\ (n, \gamma)\ ^{57}Fe$ în aliaje de fier aluminiu (~ 25 pînă la 50 atomi % Al). Energia cinetică a nucleului de recul avînd valori de pînă la 549 eV, procesul dominant al

pierderii energiei de recul este ciocnirea elastică cu atomii rețelei. Aliajele de fier-aluminiu, cu un conținut sub 54 % atomi Al, cristalizează în rețea cubică volum centrat. La temperatura camerei în funcție de concentrația de aluminiu există două faze stabile de structură ordonată: în aliajele cu 25—33% at. Al structura este de tipul Fe_3Al (fază feromagnetică sub 770 K), iar între 33 și 52% at. Al echilibrul de fază are structura FeAl (fig. 7.32), care este stabilă pînă la punctul de topire și nu prezintă ordonare magnetică la temperaturi de peste 20 K.

În figura 7.33 se indică spectrele Mössbauer ale Fe_3Al obținut la 298 K.

După cum rezultă din figura 7.33 *a*, spectrul este rezolvat în doi sexteți, care corespund ^{57}Fe în pozițiile *A*, respectiv *B'*, datele experimentale fiind fitate cu 12 linii lorentziene. Spectrul din figura 7.33 *b* diferă esențial de cel din figura 7.33 *a*, putînd fi fitat cu șase linii lorentziene. Compararea celor două spectre arată în mod clar că cel mult o fracțiune mică a nucleelor reculate pot fi situate în poziții normale ale rețelei în Fe_3Al. Pentru speciile cu ordonare de FeAl spectrul constă

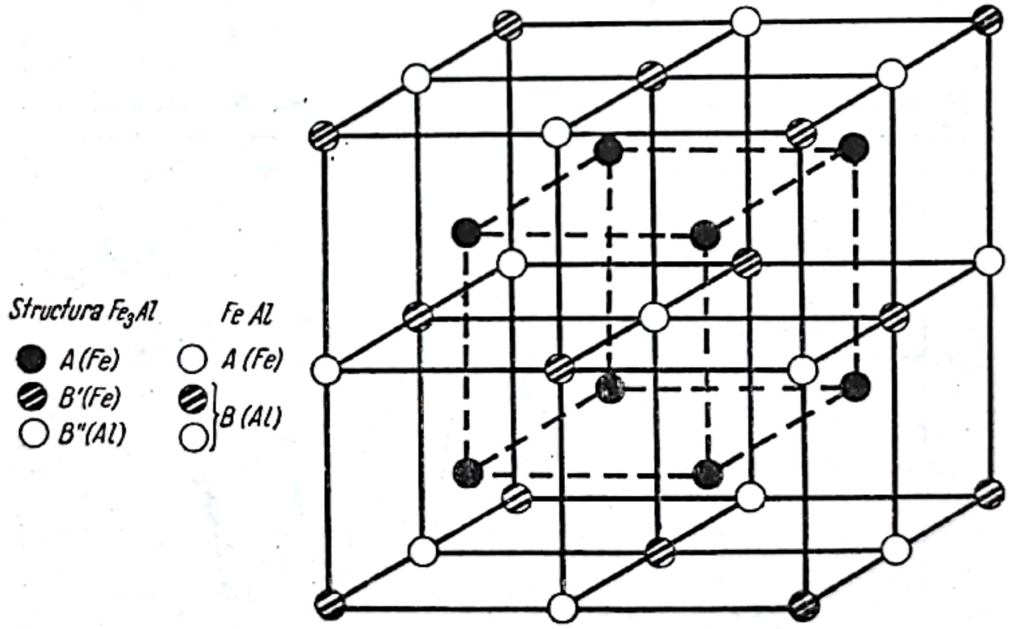


Fig. 7.32. — Structura subrețelelor aliajelor de fier — aluminiu ordonate sub formă cubică volum centrat.

dintr-o singură linie lărgită, care se datorește unei suprapuneri de linii, fiecare cu o altă deplasare izomeră, depinzînd de numărul de vecini de aluminiu ai atomului absorbant de ^{57}Fe.

Folosind o metodă analogă cu cea folosită de Dederichs și colab. [148] și extinzînd considerațiile pentru includerea evenimentelor de

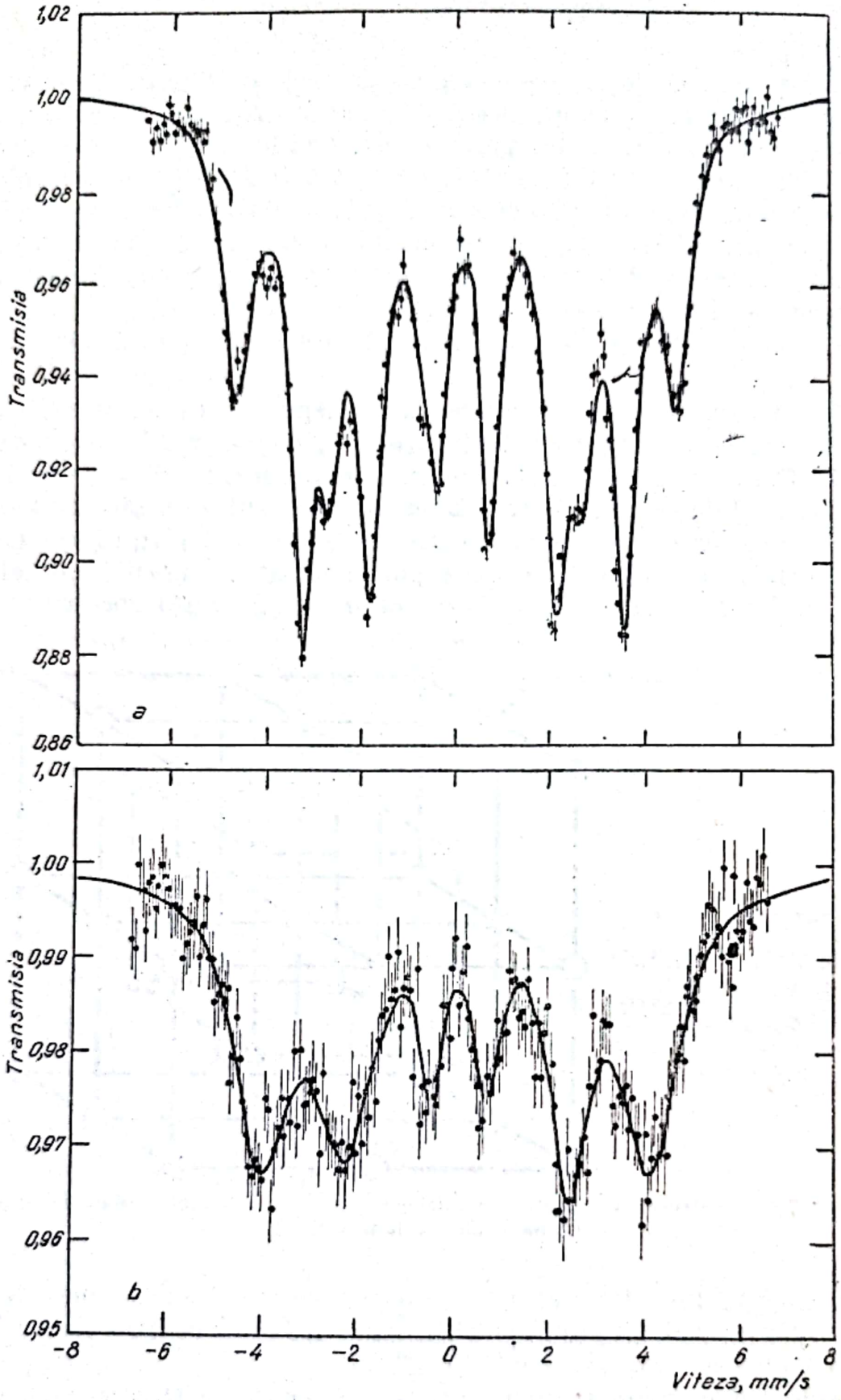


Fig. 7.33. — Spectrul Mössbauer al Fe_3Al obținut la 298 K [144].
a — spectrul de absorbție cu o sursă de Cu : ^{57}Co, *b* — spectrul cu o sursă de $^{57}Fe_3$ Al — (n, γ) și cu un absorbant de $Na_2Fe(CN)_6.10H_2O$.

Scanned with OKEN Scanner

ciocnire locală care sînt cele mai importante pentru producerea de defecte în apropierea pozițiilor finale ale atomilor de recul, autorii au făcut o analiză a pozițiilor finale și a configurațiilor posibile ale atomilor rezonanți de ^{57}Fe față de vacanțele și interstițialii care pot apărea la diferite distanțe. Întrucît obiectivul lucrării era de a testa principiul metodei și de a obține o linie de ghidare pentru interpretarea datelor experimentale, s-a folosit aproximația ciocnirilor elastice între atomii considerați sfere rigide.

Combinarea rezultatelor experimentale cu rezultatele calculelor în modelul menționat a permis să se evalueze calitativ efectul vacanțelor și al atomilor interstițiali asupra spectrului hiperfin al atomilor de ^{57}Fe reculați.

Deplasările izomerice medii și cîmpurile magnetice deduse din spectrele Mössbauer au sugerat o micșorare netă a cîmpului magnetic datorită defectelor, care depășesc pe cele provocate de atomii de aluminiu vecini, și o contribuție a defectelor la deplasarea izomeră, care este mai mică decît cea datorită unor vecini de aluminiu, fiind probabil de semn opus. Pentru a deduce însă rezultate cantitative sînt necesare date experimentele suplimentare și o îmbunătățire a modelului teoretic utilizat.

Hannaford, Howard și Wignall [149] au comunicat rezultate privind schimbările spectrului Mössbauer observate în spectrul ^{119}Sn al Mg_2SnO_4 după producerea nucleului-părinte al ^{119m}Sn prin reacția $^{118}Sn\,(n\gamma)\,^{119m}Sn$. Într-o altă lucrare, Hannaford și Wignal [150] au prezentat rezultatele unor cercetări privind natura efectelor de recul în Mg_2SnO_4.

În figura 7.34 este indicat spectrul Mössbauer al ^{119}Sn obținut, utilizînd o sursă de $Mg_2\,^{119m}Sn\,O_4$ la 77 K și un absorbant cu o singură linie de 2 mg $^{119}Sn/cm^2$ de Mg_2Sn la 293 K. Sursa a fost anterior iradiată în reactor timp de 24 de ore la un flux de $\approx 9.10^{12}$ neutroni/cm^2 s.

Se observă apariția unei linii suplimentare ca urmare a iradierii cu neutroni termici, care este atribuită atomilor de recul de ^{119m}Sn situați în poziții anormale ale rețelei. Deplasarea izomeră a acestei linii suplimentare corespunde atomilor de ^{119m}Sn într-o stare bivalentă cu configurația aproximativă $5s^{1,64}\ 5p^{0,36}$. Lărgirea liniei este consistentă cu prezența unei despicări cuadrupolare nerezolvate, produsă de electronii $5p$ cînd au un caracter p_z.

Dependența de temperatură a fracțiunii Mössbauer arată că ionii de staniu bivalent 119 m în Mg_2SnO_4 au o temperatură efectivă Debye de (200 ± 10) K. Această valoare este considerabil mai mică decît valoarea de (325 ± 10) K, găsită pentru rețeaua normală. Intensitatea liniei simetrice sugerează prezența unei amplitudini pătratice medii de vibrație de-a lungul axei principale a gradientului cîmpului electric. Acest fapt este consistent cu comportarea așteptată pentru un ion de staniu bivalent care ocupă un nod octaedral al rețelei lîngă o vacanță de oxigen.

Recoacerea defectelor de iradiere în Mg_2SnO_4 s-a găsit că are loc într-o singură etapă între 600 și 900°C. Analiza datelor de recoacere pentru această etapă arată că procesele de recoacere sînt distribuite, probabil, într-o bandă destul de îngustă de energii de activare în domeniul de la

Scanned with OKEN Scanner

3 la 4 eV. Aceste energii sînt în domeniul aşteptat pentru disocierea unui complex de $Sn^{2+} : O^{2-}$ în Mg_2SnO_4.

O reducere a factorului Debye-Waller ca urmare a defectelor de iradiere a fost observată de Weiser [151] şi cercetată apoi de Barb şi

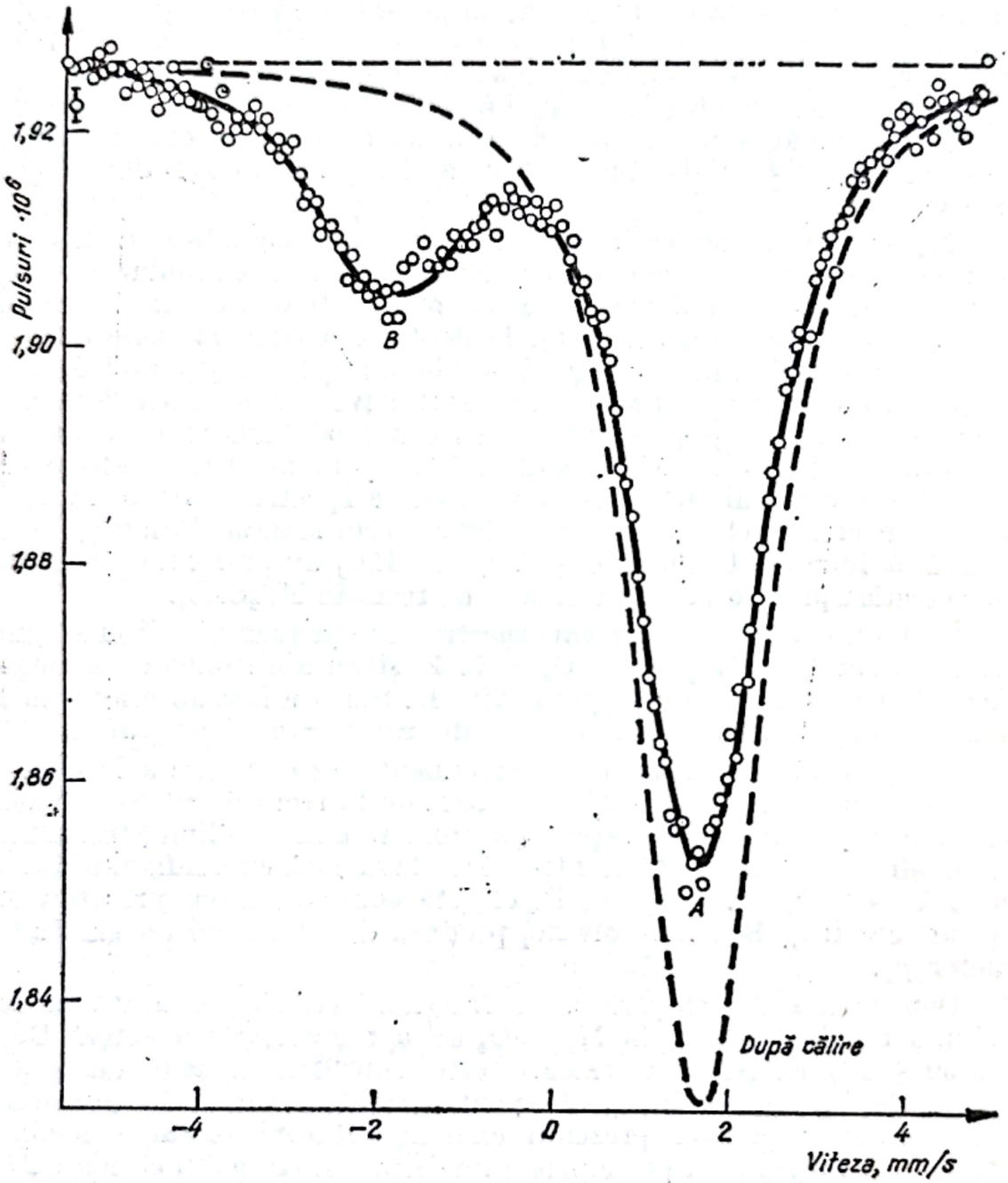


Fig. 7.34. — Spectrul ^{119}Sn în $Mg_2{}^{119}Sn\ O_4$ iradiat.

colab. [152], [153], utilizînd instalaţia reprezentată în figura 2.14. Izotopul ^{197}Pt, care se dezintegrează cu o perioadă de înjumătăţire de 20 de ore la ^{197}Au, s-a produs prin iradierea probelor de platină în reactor la 4,6 K, formîndu-se defecte de iradiere. Efectuînd măsurători în intervalul de

la 4,6 la 300 K, s-a studiat variația factorului Debye-Waller înainte și după iradiere. S-a găsit că acesta suferă o reducere de aproximativ 10%, care se atribuie defectelor de iradiere. În figura 7.35 este reprezentată în unități arbitrare variația factorului Debye-Waller în funcție de timp, indicîndu-se creșterile observate la diferite temperaturi de recoacere.

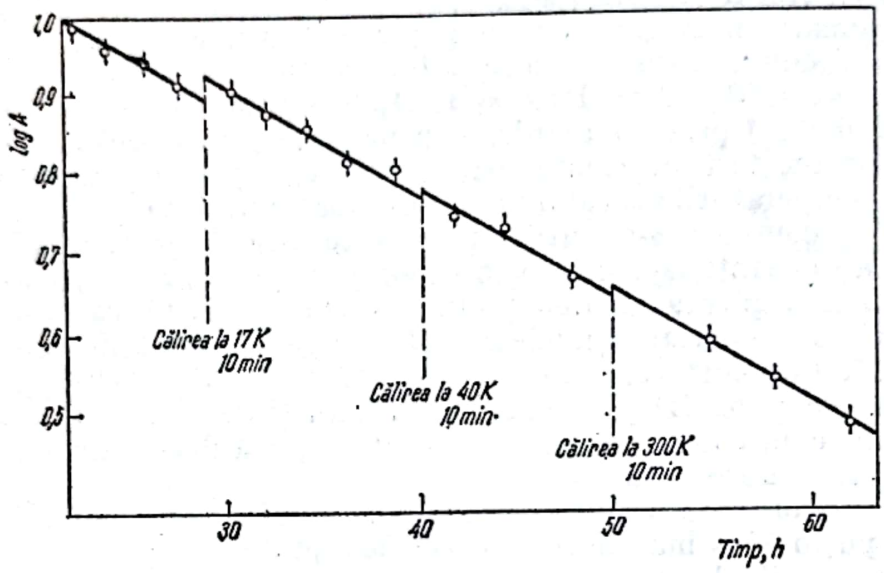


Fig. 7.35. — Variația factorului Debye-Waller în funcție de timp la diferite temperaturi de recoacere.

Reducerea factorului Debye-Waller prin iradiere înseamnă o creștere a amplitudinii pătratice medii de vibrație a atomului care acționează ca o sursă de radiație γ fără recul. Autorii au presupus că această creștere este cauzată de prezența unei vacanțe (care aparține unei perechi Frenkel apropiate) în imediata vecinătate a acestui atom, acesta avînd deci o amplitudine de vibrație mai mare în direcția vacanței. Pentru raportul amplitudinilor pătratice medii în probe fără și, respectiv, cu defecte de iradiere, s-a găsit valoarea $(1{,}20 \pm 0{,}04)$, creștere legată de micșorarea constantei de cuplaj în această direcție.

Alte schimbări ale spectrelor Mössbauer ca urmare a situării atomului de recul într-o poziție anormală în rețea au fost observate în Fe_2O_3 [154], [155], în $(MgFe)_2\ SiO_4$ [156], în Gd_2O_3 [155], NpO_2 [157] și AmO_2 [158]. Stările de valență multiple găsite pentru atomii de recul de ^{57}Fe în $Fe.SO_4\ 7H_2O$ $(+2, +3)$ și pentru ^{237}Np în $Am\ O_2$ $(+3, +4, +5, +6)$ pot fi interpretate fie ca stări de echilibru stabilite de vecinătăți anormale după recul, fie ca stări metastabile care au timpi de viață cu un ordin mai mare decît 10^{-7} s.

În cazul în care reacția nucleară produce un nucleu-părinte de viață lungă al nucleului Mössbauer, spectrul rezultant va fi sensibil numai la efecte de recul permanente, care pot fi înlăturate ireversibil prin recoacere termică. Schimbări prin recoacere au fost observate după producerea

nucleului-părinte în Gd_2O_3 [159] şi PbTe [160]. Pentru gazda de SnO s-a comunicat că o fracţiune mare de nuclee-părinte de ^{119m}Sn sînt sub formă de SnO_2 [161]. Schimbările observate în PbTe şi SnO, totuşi, nu provin în mod necesar din recul nuclear şi pot rezulta din „defecte de volum" şi, respectiv, din procese de oxidare în volum, care au loc în timpul iradierii la reactorul cu flux înalt.

Mai remarcăm în încheiere experienţele Mössbauer efectuate prin excitaţie coulombiană de Jacobs şi Hershkowitz [162] pentru nucleele de Hf metalic, HfB_2, HfC, HfN şi HfO_2, excitîndu-se primele stări ale ^{178}Hf, ^{180}Hf şi ^{177}Hf prin bombardare cu particule de 6 MeV. Majoritatea experienţelor au fost efectuate atît cu ţinte, cît şi cu absorbanţi în apropierea temperaturii azotului lichid. Comparînd interacţiunile hiperfine în cazul cînd compuşii s-au utilizat ca ţinte faţă de cazul cînd au fost folosiţi ca absorbanţi, s-a observat o comportare anormală, care a fost interpretată în legătură cu distorsiunile reţelei datorită vacanţelor care se formează în vecinătatea nucleului Mössbauer, reculat după excitarea coulombiană. Comportarea anormală constă în următoarele:

a) cu excepţia HfB_2, energiile de interacţiune hiperfină s-au găsit a fi mai mari cînd compusul a fost utilizat ca ţintă decît în cazul în care a fost utilizat ca absorbant:

b) în majoritatea cazurilor, lărgimile liniilor Mössbauer hiperfine sînt cu cel puţin 50% mai mari decît cele aşteptate.

Interacţiunile hiperfine anormale în ţinte s-au interpretat ca un rezultat al defectelor de iradiere asociate cu încetinirea nucleelor de Hf reculate, care, conform calculelor, se opresc, probabil, în nodurile reţelei, producînd vacanţe locale.

7.5. MIŞCAREA ATOMILOR ÎN SOLIDE

Proprietăţile dinamice ale solidelor sînt determinate de vibraţiile mici ale atomilor faţă de poziţia lor de echilibru, care depind, la rîndul lor, de masa atomilor şi de constantele de forţă care caracterizează interacţiunea dintre ei. Efectul Mössbauer oferă informaţii preţioase cu privire la mişcarea atomilor în solide, întrucît fracţiunea Mössbauer fără recul, conform relaţiei (1.40), depinde de deplasarea termică $<x^2>$ în direcţia cuantei gama. În cele ce urmează vom analiza unele aspecte ale dinamicii atomilor în solide, studiate cu ajutorul efectului Mössbauer.

7.5.1. ASPECTE ALE DINAMICII REŢELEI CRISTALINE ÎN EMISIA ŞI ABSORBŢIA DE REZONANŢĂ GAMA

În studiile de emisie sau de absorbţie rezonantă a radiaţiei gama de către nucleele legate într-un cristal, aceste nuclee reprezintă în realitate o impuritate izotopică faţă de cristalul-gazdă. Uneori cristalul-gazdă

prezintă el însuși defecte. De aceea este necesar ca în analiza rezultatelor experienţelor Mössbauer să se ţină cont de modificarea vibraţiilor reţelei cristalului-gazdă datorită abaterii sale de la cazul ideal. Este de aşteptat ca în efectul Mössbauer al atomilor de impuritate să apară particularităţi care depind de masa impurităţii şi atomilor cristalului-gazdă, care au drept consecinţă modificarea spectrului continuu al oscilaţiilor atomilor, ducînd la apariţia de oscilaţii locale cu frecvenţe discrete. La aceste vibraţii participă nu numai atomii impuritate ci şi un număr mic de atomi înconjurători.

Kagan şi Iosilevski [163] au făcut o analiză detaliată a problemei vibraţiilor nucleului-impuritate, determinînd probabilitatea efectului Mössbauer pentru un astfel de nucleu situat într-un cristal monoatomic, neglijînd modificarea constantelor de forţă dintre atomi faţă de raportul dintre masa izotopului Mössbauer şi masa atomilor cristalului. Maradudin [164] a dedus de asemenea expresii pentru secţiunile eficace de absorbţie zero-fononice şi unifononice de către un nucleu-impuritate situat într-o reţea Bravais arbitrară, presupunînd în cea mai mare parte a analizei că nucleul impuritate reprezintă un defect de masă, dar considerînd şi cazul în care constantele de forţă asociate impurităţii diferă de cele pentru un cristal-gazdă perfect. Maradudin a obţinut pentru secţiunea eficace de absorbţie a proceselor zero-fononice expresia [164]

$$\sigma_a^{(0)}(E) = \frac{1}{2}\,\sigma_0\,\bar{\gamma}\,e^{-2g}\prod_{\alpha} J_0(2c_\alpha^2)\,\frac{2\bar{\gamma}}{\bar{\gamma}^2+\omega^2}, \tag{7.15}$$

unde J_0 este funcţia Bessel al cărei argument este legat de amplitudinile vibraţiilor normale ale reţelei, şi

$$c_\alpha^2 = \frac{\hbar}{2Mc}\,\frac{(\boldsymbol{k}\,\boldsymbol{e}_\alpha)^2}{\omega_\alpha}\,\frac{e^{\frac{\hbar\omega_\alpha}{2kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega_\alpha}{kT}}-1}, \tag{7.16}$$

unde $\hbar\omega = E - E_0$, $\bar{\gamma} = \frac{\gamma}{2\hbar}$. Pentru vibraţiile nucleului-impuritate de masă M_i, cu frecvenţe situate în spectrul continuu, adică pentru vibraţiile ondulatorii care se propagă în întregul cristal, valoarea c_α^2 are ordinul de mărime $\sim\frac{1}{N}$ (unde N este numărul atomilor), ca şi în cazul cristalului ideal, pe cînd pentru vibraţii locale $c_\alpha^2 \sim 1$. La limită, pentru N mari, toate funcţiile Bessel J_0 care conţin amplitudinile vibraţiilor ondulatorii se reduc la unitate şi produsul din relaţia (7.15) trebuie luat numai în raport cu vibraţiile locale.

Dacă vibraţiile locale lipsesc, factorul care reprezintă funcţia Bessel este absent şi expresia (7.15) trece într-o expresie valabilă pentru un cristal

ideal. Prin urmare, din expresia (7.15) se vede că linia de rezonanţă constă dintr-un pic foarte ascuţit de lărgime $2\bar{\gamma}$, a cărei intensitate este modulată de produsul factorului Debye-Waller şi al funcţiilor Bessel. După cum am văzut în capitolul III, factorul Debye-Waller reprezintă probabilitatea proceselor în care stările iniţiale şi finale ale cristalului sînt identice. Produsul funcţiilor Bessel reprezintă contribuţia la secţiunea eficace care provine de la procesele în care sînt excitate şi dezexcitate modurile fononice locale în toate modurile posibile, cu condiţia ca variaţia totală a energiei cristalului să fie nulă.

Pentru secţiunea eficace de absorbţie unifononică, Maradudin [164] a dedus expresia

$$\sigma_a^{(1)}(\mathrm{E}) = \mathrm{k}^2 \frac{\pi\hbar}{M} \sigma_0 \bar{\gamma}\, \mathrm{e}^{-2J} I_0(2b_0^2) \frac{\operatorname{semn}\omega}{1 - \mathrm{e}^{\frac{-\hbar\omega_0}{kT}}} \times$$

$$\times \frac{G_0(\omega^2)}{[1 - \varepsilon\omega^2 \tilde{G}_0(\omega^2)]^2 + \pi^2\varepsilon^2\omega^4 G_0^2(\omega^2)}, \qquad 0 < \omega^2 < \omega_L^2, \tag{7.17}$$

$$\sigma_a^{(1)}(E) = \frac{1}{2} \sigma_0 \bar{\gamma}\, \mathrm{e}^{-2J} I_0(2b_0^2) \left\{ \mathrm{e}^{\frac{-\hbar\omega_0}{2kT}} \frac{2\bar{\gamma}}{\bar{\gamma}^2 + (\omega + \omega_0)^2} + \right.$$

$$\left. + \mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} \frac{2\bar{\gamma}}{\bar{\gamma}^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right\}, \quad \omega^2 > \omega_L^2, \tag{7.18}$$

unde $G_0^2(\omega^2)$ este funcţia de distribuţie a pătratelor frecvenţelor spectrului fononic, legată de funcţia $\rho(\omega)$ prin relaţia $G_0(\omega^2) = \frac{1}{2}\rho(\omega)$, iar $\varepsilon = 1 - \frac{M_i}{M}$, unde M_i şi M sînt masa atomului impuritate, respectiv masa matricei-gazdă. S-a mai notat:

$$\tilde{G}_0(\omega^2) = \int_0^{\omega_L} \frac{G_0(\omega'^2)\, \mathrm{d}\omega'^2}{\omega^2 - \omega'^2},$$

$$B(\omega_0^2) = \int_0^{\omega_L^2} \frac{\omega'^2\, G_0(\omega'^2)\, \mathrm{d}\omega'^2}{(\omega_0^2 - \omega'^2)^2}, \tag{7.19}$$

$$2b_0^2 = k^2 \frac{\hbar}{M} \frac{1}{\varepsilon^2 \omega_0^2 B(\omega_0^2)} \frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1},$$

ω_L fiind frecvența-limită a spectrului fononic a matricei-gazdă. În figura 7.36 este reprezentată dependența secțiunii eficace de absorbție unifononice $\sigma_a^{(1)}$ de frecvența ω (în unități ω_L) pentru un nucleu-impuritate situat într-o matrice cubică cu față centrată la 0 K pentru trei valori ale parametrului ε.

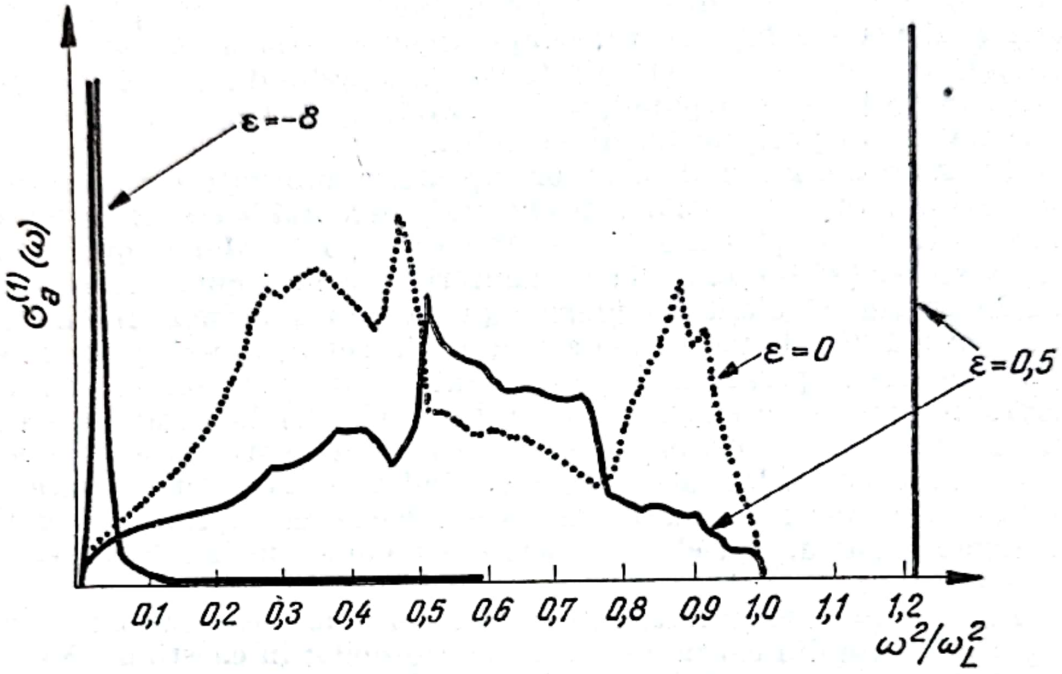


Fig. 7.36. — Reprezentarea secțiunii eficace unifononice de frecvența fononilor [164].

Curba notată cu $\varepsilon = 0$ corespunde cazului cînd nucleul rezonant este unul dintre atomii cristalului-gazdă, obținîndu-se tocmai funcția de distribuție a pătratelor frecvențelor vibrațiilor normale $G_0(\omega^2)$. În acest caz, secțiunea de absorbție unifononică dă spectrul fononic al matricei-gazdă. Curba notată cu $\varepsilon = 0{,}5$ reprezintă secțiunea de absorbție unifononică cînd nucleul rezonant este o impuritate suficient de ușoară pentru a provoca un mod de vibrație localizat, care are o frecvență $\omega^2/\omega_L^2 \cong 1{,}21$. În sfîrșit, curba notată cu $\varepsilon = -8$ corespunde unui nucleu rezonant, a cărui masă este de nouă ori mai mare decît masa atomului pe care l-a înlocuit. În acest caz apare un pic de rezonanță spre limita de frecvențe joase a spectrului, numit nivel cvasilocal. O astfel de particularitate a secțiunii unifononice poate să apară nu numai cînd atomul impuritate este mult mai greu decît atomul matricei, ci și cînd interacțiunea dintre impuritate și matrice este mult mai slabă decît interacțiunea dintre atomii matricei ideale.

Menționăm că nivelele cvasilocale joacă un rol esențial în dinamica cristalelor neregulate. De ele este legată în special anomalia în comportarea conductibilității electrice și a căldurii specifice a cristalelor [165].

Descrierea de mai sus s-a făcut în ipoteza aproximaţiilor armonice ale vibraţiilor atomilor cristalului şi a izotopului impuritate. În acest caz, după cum am văzut, contribuţia modului localizat la secţiunea eficace de absorbţie unifononică constă din picuri lorentziene cu o lărgime egală cu cea a stării excitate a nucleului rezonant, centrată la frecvenţele modurilor localizate. În realitate însă, forţele interatomice în cristal nu sînt perfect armonice. Rezultă drept consecinţă faptul că picurile sînt lărgite şi deplasate faţă de cazul aproximaţiei armonice. Acestea sînt efecte anarmonice care provin din termenii de ordinul trei şi cei superiori din dezvoltarea energiei potenţiale a cristalului în puteri după deplasările atomilor din poziţiile lor de echilibru.

Evaluări ale lărgimii picurilor modurilor localizate datorită termenilor de anarmonicitate cubici în energia potenţială a cristalului au fost făcute de Klemens [166], Mozer şi Vineyard [167], Maradudin şi Flinn [168], Visscher [169] etc. Deşi aceşti autori au făcut presupuneri şi aproximaţii diferite în calcule, toate prezic un timp de viaţă al modului localizat de ordinul a 1 000 de perioade de vibraţie în condiţii analoge de masă a impurităţii, de temperatură şi de intensitate a cuplajului anarmonic. Acest rezultat înseamnă o lărgime a picurilor modurilor localizate de aproximativ 10^3 pînă la 10^4 ori mai mari decît lărgimea naturală a liniei stării excitate a nucleului. Din acest motiv, avînd o lărgime atît de mare, este dificil de a se observa picurile modurilor locale cu ajutorul absorbţiei de rezonanţă gama. Astfel de experienţe fononice nu au fost efectuate pînă acum.

Picurile modurilor localizate în secţiunea de absorbţie unifononică mai pot fi lărgite din cauza concentraţiei izotopilor în chestiune. Montroll şi col. [170], Dawber şi Elliot [181] şi Dinhoffer [172] au arătat că lărgimea datorită concerntraţiei este de acelaşi ordin de mărime ca cea datorită lărgirii anarmonice.

7.5.2. EFECTUL MÖSSBAUER PE ATOMI-IMPURITATE

Efectul Mössbauer studiat pe atomi-impuritate în cristale reprezintă un instrument efiace pentru cercetările privind dinamica reţelei. De fapt se pare că în prezent nu există un alt mod de a măsura amplitudinea pătratică medie şi viteza unui atom-impuritate în cristal şi din astfel de determinări să se obţină informaţii cu privire la constantele de forţă ale interacţiunii dintre impuritate şi cristalul-gazdă. De aceea s-au întreprins măsurători sistematice ale factorului f pentru nuclee de ^{57}Fe şi ^{119}Sn în diferite matrici.

Ţinînd cont de relaţiile (1.40) şi (1.48), se obţine următoarea expresie pentru deplasarea pătratică medie a unui atom radiant:

$$(7.20) \qquad \langle x^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \frac{G(\omega)}{\omega} \, d\omega,$$

unde s-a notat $G(\omega) = \frac{\rho(\omega)}{3N}$, iar $\rho(\omega)$ reprezintă funcţia de distribuţie a frecvenţelor oscilatorilor. La temperaturi foarte joase se obţine la limita $T \to 0$ K

$$< x^2 > = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \frac{G(\omega)}{\omega} d\omega, \tag{7.21}$$

iar la temperaturi înalte, ţinînd cont că $(\hbar\omega_{max}/kT < 2\pi)$, se poate dezvolta în serie $\coth(\hbar\omega/2kT)$ şi se obţine [173]

$$< x^2 >_T = \frac{kT}{M} \int_0^\infty \left[1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 - \frac{1}{720}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^4 + \cdots\right] \frac{G(\omega)}{\omega^2} d\omega. \tag{7.22}$$

Folosind momentele spectrului de frecvenţă definit prin $< \omega^n > = \int_0^\infty G(\omega)\, \omega^n\, d\omega$, putem scrie la limita temperaturilor joase şi înalte expresiile

$$\text{— temperaturi joase}_{T \to 0K}: < x^2 >_T = \left(\frac{\hbar}{2M}\right) < \omega^{-1} >, \tag{7.23}$$

$$\begin{aligned} &\text{— temperaturi înalte}: < x^2 >_T = \frac{k}{M}\Big[< \omega^{-1} > T + \\ &+ \frac{1}{12}\left(\frac{\hbar}{k}\right)^2 T^{-1} < \omega^0 > - \frac{1}{720}\left(\frac{\hbar}{k}\right)^4 < \omega^2 > T^{-3} + \ldots\Big]. \end{aligned} \tag{7.24}$$

Fiecare termen în aceste dezvoltări poate fi descris în funcţie de un spectru de frecvenţe Debye efectiv, astfel încît momentul de ordinul n, $\omega_D(n)$, să corespundă la un moment real $\langle \omega^n \rangle$. Mărimea $\omega_D(n)$ defineşte o temperatură Debye ponderată $\theta_D(n)$ în conformitate cu relaţia

$$\theta_D(n) = \frac{\hbar}{k}\, \omega_D(n) = \frac{\hbar}{k}\left[\frac{1}{3}(n+3)\langle \omega^n \rangle\right]^{1/n}; \quad n > -3, \quad n \neq 0. \tag{7.25}$$

Housley [173] a dat de asemenea o dezvoltare a ecuaţiei (7.20), care, cu ajutorul ecuaţiilor (7.23) şi (7.25), conduce la următoarea expresie valabilă pentru cazul cristalelor cubice:

$$\begin{aligned} -\ln(f)_h = k^2 \langle x^2 \rangle_T = \frac{3E_R}{2k}\Big\{ &\frac{1}{\theta_D(-1)} + \\ &+ \frac{2\pi^2 M}{3\mathcal{M}}\left[\frac{1}{\theta_D(-3)}\right]^3 T^2 + \ldots\Big\}, \end{aligned} \tag{7.26}$$

unde $\mathcal{M}$ este masa totală a celulei-unitate ideală. $\theta_D(-3)$ pentru un cristal pur monoatomic este identică cu temperatura Debye găsită din constante elastice la temperaturi joase sau din călduri specifice. Din ecuaţiile (7.24) şi (7.25) se găseşte pentru temperaturi înalte şi forţe armonice

$$(7.27) \qquad -\ln(f)_h = \frac{6E_R T}{k}\left[\frac{1}{\theta_D(-2)}\right]^2\left\{1+\left[\frac{\theta_D(-2)}{6T}\right]^2+\ldots\right\},$$

unde primul termen contribuie mai mult de 95% pentru $T/\theta_D > 0{,}72$.

Nussbaum şi colab. [174] au efectuat măsurători precise ale fracţiunii Mössbauer a ^{57}Fe în monocristale cu Cu, Pd şi Pt într-un interval larg de temperaturi de la 4,6 la 750 K, au determinat (din limita spre temperaturi joase şi, respectiv, înalte) temperaturile Debye ponderate $\theta_D(-1)$ şi $\theta_D(-2)$ şi au comparat aceste mărimi cu datele pentru matricea-gazdă pură. Datele experimentale au permis să se obţină şi concluzii cu privire la constantele de forţă ţinînd cont de modelele lui Lipkin [175], Visscher [169] şi Maradudin şi Flinn [168]. Astfel, Lipkin [175] a arătat că pentru o impuritate izotopică (nu există nici o modificare a constantelor de forţă) într-un cristal armonic, presupunînd un spectru de frecvenţă rezonabil pentru reţeaua-gazdă, deplasarea pătratică medie a atomilor impuritate la $T = 0$ K este legată de cea a atomilor-gazdă prin relaţia

$$(7.28) \qquad [\langle x^2\rangle_0]_{ef} = \sqrt{\frac{M_i}{M_g}}\,[\langle x^2\rangle_0]_{gazdă}$$

sau, ţinînd cont de ecuaţia (7.26), avem

$$(7.29) \qquad [\theta_D(-1)]_{ef} = \sqrt{\frac{M_g}{M_i}}\,[\theta_D(-1)]_{gazdă}.$$

Orice deviaţie de la această relaţie va indica o modificare a constantelor de forţă a impurităţii faţă de cele ale matricei-gazdă. Desigur că o evaluare cantitativă a modificărilor constantelor de forţă depinde de modelul dinamic adoptat pentru cristal. Visscher [169] a presupus o impuritte substituţională într-o reţea cubică simplă, armonică, luînd în considerare numai interacţiunile cu vecinii cei mai apropiaţi, cu o constantă de forţă de compresiune α, şi a găsit la limita $T \to 0$ K

$$(7.30) \qquad [\theta_D(-1)]_{imp} = [\theta_D(-)1]_{gazdă}\sqrt{\frac{M_g}{M_i}}\sqrt{\frac{\alpha'}{\alpha}}.$$

Din ecuaţiile (7.29) şi (7.30) se poate obţine raportul constantei de forţă impuritate-gazdă α'/α.

$$(7.31) \qquad \frac{\alpha'}{\alpha} = \{[\theta_D(-1)]_{imp}/[\theta_D(-1)]_{ef}\}^2.$$

În modelul lui Maradudin și Flinn [168] pentru o rețea armonică cubică cu față centrată care a luat în considerare numai o constantă de forță centrală și interacțiuni numai cu vecinii cei mai apropiați, raportul constantelor de forță se poate obține din datele de temperatură înaltă :

$$[\theta_D(-2)]_{imp} = [\theta_D(-2)]_{ef}\left\{1 + 0{,}60\left(\frac{\alpha - \alpha'}{\alpha}\right) + \right.$$
$$\left. + 0{,}47\left(\frac{\alpha - \alpha'}{\alpha}\right)^2 + \ldots\right\}^{-1/2}, \tag{7.32}$$

unde $[\theta_D(-2)]_{ef}$ este definit în mod analog cu relația (7.29). Această ecuație pătratică în α'/α poate fi rezolvată dacă $(\theta_{imp}/\theta_{ef}) < 1{,}07$. Pentru $|(\alpha - \alpha')/\alpha| > 0{,}16$, în (7.32) trebuie luați în considerare și termenii superiori. Utilizînd datele experimentale cu privire la temperaturile Debye ponderate și la parametrii de anarmonicitate ale ^{57}Fe în Cu, Pd, Pt, precum și valorile acelorași mărimi obținute experimental pentru matricele-gazdă, Nussbaum și colab. [174] au făcut o comparație între aceste date și au dedus modificările constantei de forță ale Fe introdus în aceste matrice. În tabela 7.11 este redată această comparație.

Tabela 7.11

Comparație între datele pentru impurități și matricea-gazdă și variațiile de constantă de forță rezultate pentru Fe în Cu, Pd și Pt ($q = M_i/M_g$) [174]

	Cu $q = 0{,}90$	Pd $q = 0{,}54$	Pt $q = 0{,}29$
$\theta_D(-1)_{ef}$(K)	344	(339)	400*** 427****
$\theta imp/\theta_{ef}$	1,09	0,91	(0,90)*** 0,84****
$\theta_D(-2)_{ef}$(K)	339	(347)	(407)*** (427)****
θ_{imp}/θ_{ef}	1,10	0,94	(0,91)*** 0,86****
α'/α*	1,19	0,83	(0,81)*** 0,86****
α'/α**	$>1{,}2$	$\approx 0{,}8$	$\approx$(0,7)*** $\approx$0,6****

* Din $\theta_D(-1)$ și folosind date din [169].
** Din $\theta_D(-2)$ și folosind date din [168].
*** Folosind estimările din [174].
**** Folosind date din [176].

Scanned with OKEN Scanner

Din aceste date se conchide că Fe în Cu este cu aproximativ 20% mai puternic legat decît Cu în Cu, pe cînd Fe în Pd şi Pt are o constantă medie de forţă cu circa 20% mai slabă decît atomii matricei-gazdă. Datele experimentale obţinute de Nussbaum şi colab. [174] au fost examinate pentru a pune în evidenţă şi modurile localizate la impuritate. Datele la temperaturi scăzute pentru Fe în Pt susţin existenţa unui mod localizat prezis teoretic, dar nu constituie o existenţă certă.

Probleme privind măsurarea factorului Debye-Waller pe atomii de impuritate şi analiza unor aspecte ale dinamicii reţelei prin efect Mössbauer au mai fost cercetate de Briuhanov, Deleaghin şi Kagan [177] pentru ^{119}Sn introdus în diferite matrice monoatomice (V, Pd, Ag, Tl, Au şi Pt), de Shirley, Kaplan şi Axel [178], Steyert şi Taylor [179]. Dawber şi Elliot [180], Nikolaev şi Yakimov [181], Bara şi Hrynkiewicz [182], Roberts şi Thomson [183] etc. pentru nuclee impuritate ^{57}Fe şi ^{197}Au în metale.

Concluzia generală care se desprinde din aceste cercetări este că probabilitatea proceselor gama fără recul ale atomilor impuritate în matrice metalice este descrisă bine de un model Debye cu o temperatură efectivă θ_{ef} şi că există o sensibilitate slabă a fracţiunii f faţă de detaliul spectrului fononic.

Alte tipuri de defecte care prezintă interes pentru experienţele de rezonanţă nucleară gama sînt defectele de suprafaţă formate în cazul cînd atomii Mössbauer sînt situaţi la suprafaţă sau în apropierea sa în domeniul în care condiţia de periodicitate a cristalului ideal nu mai este satisfăcută.

Deplasările medii pătratice din poziţia de echilibru pentru un atom situat la suprafaţă vor fi diferite faţă de cele ale atomului situat în interiorul cristalului şi vor depinde de direcţia faţă de normala la suprafaţă. Ca urmare, chiar pentru un cristal cubic, mărimea f va avea o dependenţă unghiulară, determinată de condiţiile în care se găseşte atomul la suprafaţă. Astfel, pentru atomul din poziţia A (fig. 7.37) mărimea $f_\perp$ pentru emisia după direaţia normală va fi mai mare decît mărimea $f_\parallel$ pentru emisia para-

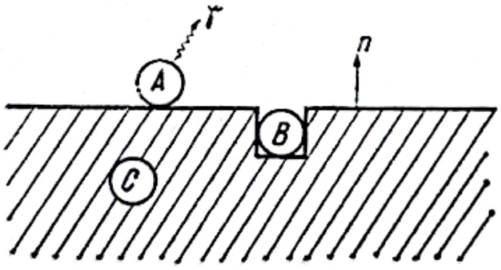


Fig. 7.37. — Poziţii diferite ale atomilor la suprafaţă care influenţează dependenţa unghiulară a mărimii f.

lelă cu suprafaţa, iar pentru atomul B este de aşteptat ca situaţia să fie inversă.

Calculul teoretic al mărimii f pentru emiţători situaţi la suprafaţa cristalului a fost efectuat într-o serie de lucrări. Astfel Maradudin [164] a făcut calcule pentru deplasarea pătratică medie $\langle u^2 \rangle$ în funcţie de distanţa atomului faţă de suprafaţa liberă a unui cristal cubic, arătînd că

$\langle u_{\perp}^2 \rangle$ la suprafață este de două ori mai mare decît valoarea în interiorul cristalului, iar $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ este mai mare doar cu 30%. Anizotropia absorbției fără recul a fost observată de Flinn Ruby și Kehl [184] pentru ^{57}Fe la suprafața unei probe de $\eta - Al_2O_3$, de Burton, Frauenfelder și Godwin [185] pentru ^{57}Co situat pe suprafața unor monocristale de W și Ag, de Marshall și Wilenzick [186] pentru ^{197}Au în microcristale de Au cu diametru între 60 și 200 Å, de Roth și Horl [187] și de Suzdalev și colab. [188] etc., obținîndu-se date cu privire la vibrația atomilor la suprafață.

7.5.3. STUDIUL TRANZIȚIILOR DE FAZĂ

După cum am văzut în § 7.5.2, calculele teoretice efectuate în aproximația armonică arată că deplasarea pătratică medie și viteza unui atom-impuritate Mössbauer depinde de parametrii acestei impurități, adică de masa sa și de constantele de forță dintre atomul-impuritate și cei ai rețelei-gazdă. În cazul tranzițiilor de fază (magnetice sau feroelectrice), vibrațiile rețelei la punctul Curie sînt însă puternic anarmonice. Din această cauză, la punctul Curie apar comportări anormale ale fracțiunii f.

O serie de lucrări au pus în evidență apariția de valori mai mici sau mai mari decît cele corespunzătoare unei variații monotone la punctul de tranziție de fază. Astfel Fang-Tsui-Hieng și colab. [189] au pus în evidență un minim al lui f pentru $BaTiO_3$ și pentru soluțiile antiferomagnetului feroelectric $BiFeO_3$ cu $SrSnO_3$.

Bhide și Multani [190] au observat că, pentru atomii-impuritate de ^{57}Co introduși într-un monocristal de $BaTiO_3$, mărimea f suferă un salt în apropierea temperaturii Curie, unde ea atinge o valoare minimă. O comportare analogă a lui f cu temperatura a fost observată de către Skliarevski și colab. [191] pentru tranziția de fază feroelectrică a $Pb[Fe_{1/2}Nb_{1/2}]O_3$.

După cum se știe, apariția polarizării spontane în cristalele de tipul titanatului de bariu este aparent determinată de către descreșterea anormală în frecvența vibrațiilor rețelei cristaline de lungimi de undă mari. Conform teoriei dinamice a feroelectricității, elaborată de Cochran [192], frecvența ω a acestor vibrații pentru valori mici ale numărului de undă este dată de relația

$$\omega^2(T) \sim (T - T_c), \tag{7.33}$$

unde T_c este temperatura Curie. Datele experimentale de mai sus pot fi astfel explicate prin micșorarea frecvenței ω a vibrațiilor rețelei cristaline la apropierea de T_c, ceea ce provoacă micșorarea lui f. Totuși, în studiile de rezonanță γ pe nuclee de ^{119}Sn în soluții solide feroelectrice cu probe de Ba (Ti, Sn)O_3, (Pb, Ba)SnO_3, Pb(Ti, Sn)O_3 și Pb(Zr, Sn)O_3 de diferite concentrații efectuate de Plotnikova și colab. [193] nu a fost observată vreo schimbare a lui f la tranziția prin punctul critic T_c. Interpretarea acestor date este deocamdată dificilă.

Scanned with OKEN Scanner

Alte informaţii cu privire la tranziţia de fază pot fi deduse din modificările celorlalţi parametri ai spectrului Mössabuer. Vom analiza mai întîi un exemplu legat de deplasarea izomerică. După Megaw [194], în compuşii de tip perovskit ABO_3 apariţia proprietăţilor feroelectrice în regiunea punctului Curie se realizează prin intensificarea caracterului covalent al legăturii B—O. În cazul în care are loc o schimbare a caracterului ionic al legăturii B—O sau A—O, este de aşteptat să apară o modificare a densităţii electronice la nucleele tuturor ionilor şi să se producă o deplasare izomerică a spectrului Mössbauer. O astfel de modificare a deplasării izomerice în domeniul tranziţiei de fază feroelectrice a fost observată de Bhide şi Multani [190] în $BaTiO_3$ cu adaos de fier.

Din despicarea cuadrupolară indusă de gradientul de cîmp electric la un nucleu Mössbauer se pot deduce informaţii cu privire la valoarea acestui gradient. La tranziţia de fază este de aşteptat o modificare a despicării cuadrupolare. Pentru un monocristal de $BaTiO_3$ cu adaos de nuclee de ^{57}Co, s-a observat [190] că în regiunea feroelectrică spectrul Mössbauer reprezintă un dublet (fig. 7.38*a*), în timp ce în regiunea paraelectrică se observă o singură linie de absorbţie. Micşorarea despicării cuadrupolare cu creşterea temperaturii (fig. 7.38*b*) se datoreşte descreşterii polarizării spontane.

Despicarea magnetică hiperfină poate servi de asemenea pentru studiul tranziţiilor de fază. Astfel, Mitrofanov şi colab. [195], studiind soluţiile solide ale sistemului $BiFeO_3$ — $Sr(Sn_{1/3}Mn_{2/3})O_3$, au observat că despicarea hiperfină descreşte cu ridicarea temperaturii şi deasupra punctului Néel ($T_N = 653$ K) structura magnetică dispare şi spectrul reprezintă un dublet cu o despicare $\Delta E_Q = 0{,}4$ mm/s.

Tranziţiile de fază magnetice pot fi de asemenea studiate prin efect Mössbauer, întrucît această metodă este capabilă să detecteze variaţii foarte fine ale cîmpului magnetic intern, permiţînd determinarea unor proprietăţi magnetice în domeniul tranziţiei de fază sau determinarea punctului Curie. Astfel, Nicolaev şi Şerbina [196] au determinat temperatura Curie pentru $FeSn_2$, urmărind variaţia cu temperatura a cîmpului magnetic hiperfin la nucleul de fier şi staniu, Geller şi Grant [197] au determinat punctul critic pentru $Ca_2Fe_2O_4$, Gilard, Greenshapan şi Hillman [198] pentru $NiFe_2O_4$ etc.

Dependenţa magnetizării spontane de temperatura critică a fost cercetată pentru numeroase materiale ordonate magnetic în speranţa de a corela rezultatele măsurătorilor Mössbauer cu previziunile cîtorva modele pentru feromagnetism. Atît teoria, cît şi experienţa [199] sugerează următoarea relaţie pentru variaţia magnetizării în apropierea temperaturii critice :

$$M/M_s = A(1 - T/T_c)^{\beta} \tag{7.34}$$

unde M_s este magnetizarea la 0 K, iar β şi A sînt constante pentru un anumit material. Există o diferenţă mare între valorile lui β de 1/2 şi 5/16 prezise pe baza modelului cîmpului molecular, care presupune interacţiuni.

magnetice de distanță lungă, și modelul Ising, care presupune interacțiuni între vecinii cei mai apropiați. De aceea, utilizînd efectul Mössbauer, s-au întreprins cercetări pentru a determina constanta β care intervine în re-

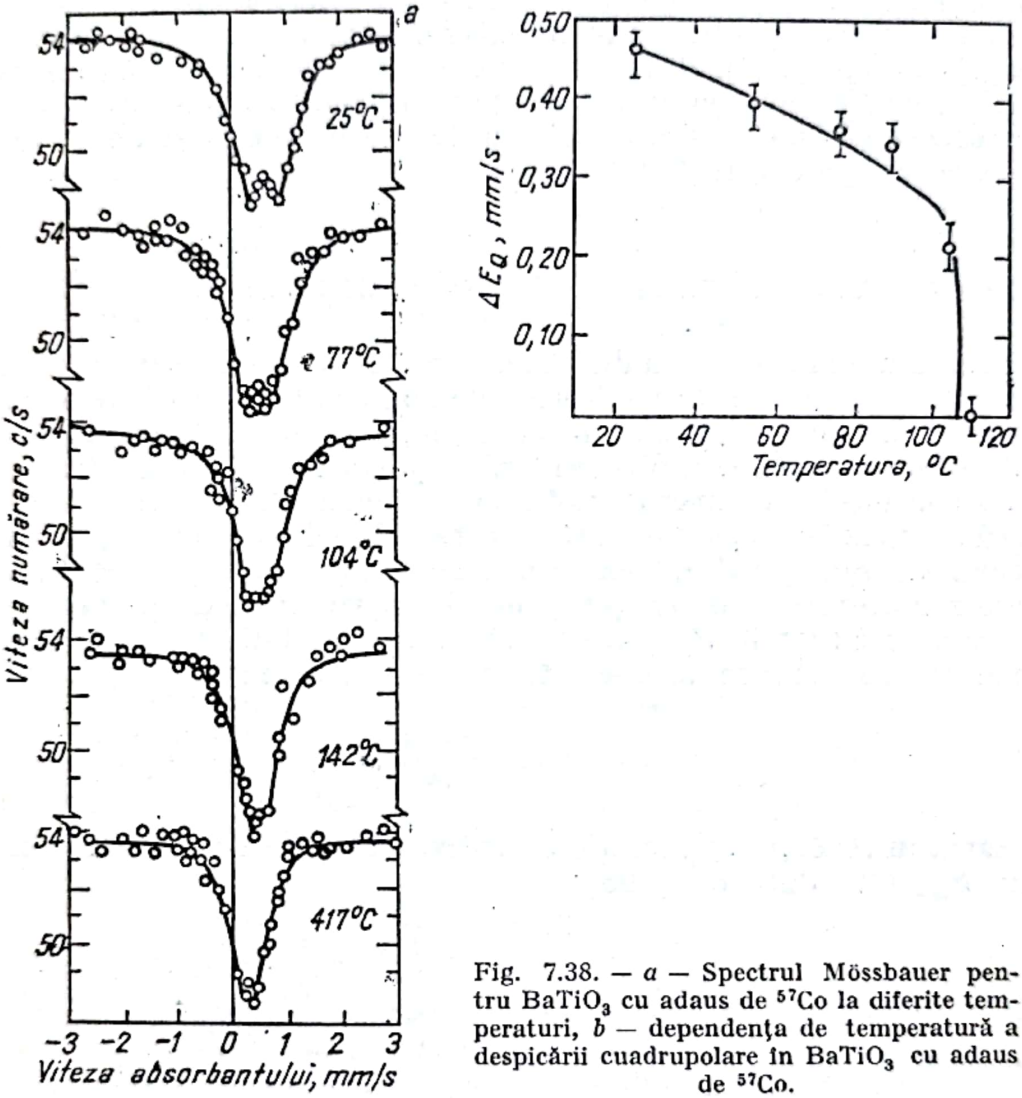


Fig. 7.38. — *a* — Spectrul Mössbauer pentru $BaTiO_3$ cu adaus de ^{57}Co la diferite temperaturi, *b* — dependența de temperatură a despicării cuadrupolare în $BaTiO_3$ cu adaus de ^{57}Co.

lația (7.34). Longworth [200] a cercetat astfel dependența de temperatură a cîmpului magnetic hiperfin la nucleul de ^{57}Fe în aliajele ordonate de $FePd_3$, FePd și aliajul neordonat $Fe_{0,222}$ $Pd_{0,778}$. Măsurătorile sale au condus pentru β la valorile $(0,371 \pm 0,01)$, $(0,377 \pm 0,01)$ și, respectiv, $(0,394 \pm \pm 0,02)$ în domeniul de temperatură $0,85 < T/T_c < 0,99$. Valorile lui β obținute pentru aliajele ordonate sînt mai mari decît valoarea lui $\beta = (0,313 \pm 0,004)$ prezisă pe baza modelului Ising, dar sînt situate în domeniul de valori $0,36 \leqslant \beta \leqslant 0,41$, deduse pe baza unui model Heisenberg. Valorile arată că interacțiunea de schimb de distanță lungă, care

se ştie că există în aliajele de Fe—Pd, chiar dacă există în aliajele concentrate, nu are un efect apreciabil asupra valorii lui β.

Spectre Mössbauer „anormale" caracterizate prin prezenţa simultană a unui pic central pronunţat, care indică o stare paramagnetică şi a unei structuri hiperfine caracteristice stării magnetice ordonate, s-au obţinut în compuşi de fier ordonaţi magnetic în apropierea temperaturii critice T_c [201]—[206]. Levinson, Luban şi Shtrikman [207] au arătat că efectele de tip superparamagnetic pot prezenta o importanţă generală în înţelegerea comportării sistemelor ordonate magnetic în domeniul din apropierea temperaturii Curie.

7.5.4. DEPLASAREA DE TEMPERATURĂ A LINIEI MÖSSBAUER

Emisia unui foton gama duce la o variaţie a masei nucleului emiţător. Este de aşteptat ca această modificare de masă să fie însoţită de o modificare a frecvenţei de vibraţie a nucleului emiţător, care, datorită sensibilităţii deosebite a metodicii Mössbauer, să poată fi pusă în evidenţă.

Să considerăm o sursă de radiaţie în repaus într-un sistem S_0 care se mişcă cu viteza $v = \beta c$ în raport cu sistemul de laborator S_{lab} şi să utilizăm sursa de radiaţie drept ceasornic. Dacă acest ceasornic măsoară în sistemul său propriu S_0 un timp t_0 (timpul propriu) între două evenimente, un observator situat în S_{lab} va găsi un timp mai lung t_{lab} între aceleaşi evenimente, în conformitate cu teoria relativităţii:

$$t_{lab} = t_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}, \tag{7.35}$$

Dacă sursa în S_0 emite o radiaţie de frecvenţă ν, atunci frecvenţa măsurată în S_{lab} este dată de [208]

$$\nu_{lab} = \nu_0 \frac{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}{1 - \frac{v}{c}\cos\alpha_{lab}} = \nu_0 \frac{1 + \frac{v}{c}\cos\alpha_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}. \tag{7.36}$$

În această expresie pentru deplasarea Doppler, α_0 este unghiul dintre direcţia de emitere a fotonului ν_0 şi viteza v măsurată în S_0, iar α_{lab} denotă acelaşi lucru măsurat în S_{lab}. Pentru viteze mici, relaţiile (7.35) şi (7.36) pot fi aproximate prin

$$t_{lab} \approx t_0 \left[1 + \frac{v^2}{2c^2}\right], \tag{7.37}$$

$$\nu_{lab} \approx \nu_0 \left[1 + \frac{v}{c}\cos\alpha_{lab} - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right]. \tag{7.38}$$

Scanned with OKEN Scanner

În descrierea clasică a efectului Mössbauer, nucleul emițător se mișcă în jurul poziției sale de echilibru cu o viteză $v(t)$. După cum am văzut în capitolul III, timpul caracteristic pentru vibrațiile rețelei este mult mai mic decît timpul de viață al stării nucleare. Ca urmare, termenul liniar în viteză, $\frac{v}{c}\cos\alpha_{lab}$ din ecuația (7.38), se va media și nu va provoca nici o deplasare a liniei Mössbauer. Termenul pătratic însă $\left(-\frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right)$ va rămîne și va provoca o deplasare energetică a radiației gama emise sau absorbite, care poartă numele de deplasare Doppler de ordinul doi Această deplasare poate fi ușor calculată. Cum la emisia unei cuante gama cu energia E masa nucleului se micșorează cu mărimea $\delta M = -E/c^2$, energia cinetică în procesul fără recul care se va transmite corpului solid va fi

$$\delta E_c = \frac{\partial}{\partial M}\left(\frac{\overline{p}^2}{2M}\right)\delta M = \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}E. \tag{7.39}$$

Aceasta reprezintă în același timp și cantitatea cu care se micșorează energia cuantei gama emisie. Această micșorare a energiei poate fi privită ca un efect Doppler de ordinul doi; pentru radiația emisă de nucleu care efectuează vibrații în cristal cu viteza medie $\langle v^2\rangle^{1/2}$, ea poate fi obținută din relația (7.38) prin mediere în raport cu viteza v. Acest efect al micșorării energiei gama emise, condiționat de mișcarea termică a atomilor, se numește deplasare de temperatură sau deplasare relativistă a liniei. Efectul a fost descoperit de Pound și Rebka [209], fiind prezis în mod independent de Josephson [210]. Expresia pentru deplasarea relativă a liniei se poate scrie, în funcție de energia cinetică medie a nucleului $\langle E_c\rangle$, sub forma

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{\langle E_c\rangle}{Mc^2}. \tag{7.40}$$

Pentru cazul forțelor cristaline armonice, energia cinetică medie $\langle E_c\rangle$ este egală cu jumătatea energiei interne U, astfel încît avem în acest caz

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{U}{2Mc^2}. \tag{7.41}$$

De aici, pentru dependența de temperatură a deplasării relative a liniei în cazul unei rețele monoatomice, se obține

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\delta E}{E}\right) = -\frac{C}{2Mc^2}, \tag{7.42}$$

unde $C = \frac{\partial U}{\partial T}$ este căldura specifică a reţelei, $\mathcal{M} = MN_L$ masa unui atom gram de substanţă şi N_L numărul lui Loschmidt. Pe baza unui model Debye se poate calcula uşor energia internă a cristalului şi se obţine expresia

$$U(T) = \frac{3k_B T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1}\, dx + 9N_L\left(\frac{\theta_D}{8}\right). \tag{7.43}$$

La temperaturi înalte, $x = (\hbar\omega/k_B T) \ll 1$, se poate obţine printr-un calcul simplu pentru deplasarea relativă a liniei, expresia

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{3k_B T}{2Mc^2}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{\theta_D}{T}\right) \tag{7.44}$$

sau, trecînd la deplasarea Doppler corespunzătoare (conform relaţiei $\delta E/E = \Delta v/c$), obţinem

$$\Delta v = -\frac{3}{2}\frac{k_B T}{Mc}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{\theta_D}{T}\right). \tag{7.45}$$

Din această relaţie se vede că la limita temperaturilor înalte deplasarea de temperatură a liniei trebuie să depindă liniar de temperatură cu o pantă $3k_B/2Mc$ [211]. Cum panta depinde numai de mărimi cunoscute, rezultă o consecinţă foarte importantă, şi anume că în deplasarea totală a liniei

$$\delta_{tot} = \delta(\text{izom}) + \delta\ (\text{Doppler II}) \tag{7.46}$$

termenul al doilea se poate calcula şi se poate deci determina din deplasarea totală termenul δ(izom), care a intervenit în toate discuţiile de pînă acum cu privire la interacţiunile hiperfine în cristale. În cazul tranziţiei de 14,4 keV a ^{57}Fe s-a găsit $\delta E/E = -2{,}4 \cdot 10^{-15}$/grad.

Din expresiile (7.42) şi (7.43) se vede că deplasarea de temperatură $\delta E/E$, ca şi factorul f, este determinată de integrala după spectrul fononic, Verificarea relaţiei (7.44)a fost făcută de către Preston, Hanna şi Heberle [212] pentru fier metalic, care au găsit că punctele experimentale la temperaturi mari se aşază bine pe o dreaptă calculată (luînd $\theta_L = 470$ K) cu o pantă cu ceva mai mare ca mărimea $3k_B/2Mc$. Această diferenţă s-a pus pe seama dependenţei de temperatură a deplasării izomerice. La temperaturi joase s-a observat o abatere de la variaţia liniară, determinată de efectele cuantice.

În acest gen de măsurători făcute la presiune constantă, este necesar să se ţină cont de variaţia cu temperatura a volumului probei, conform relaţiei termodinamice

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{7.47}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pound și col. [217] au măsurat variația deplasării cu presiunea și au corectat valorile deplasării de temperatură. Aceste valori corectate dau pentru θ_D a fierului metalic $\theta_D = 400$ K, care concordă cu măsurătorile calorice.

7.5.5. DIFUZIA ATOMILOR ÎN SOLIDE

După cum am văzut în paragrafele precedente, efectul Mössbauer poate oferi informații despre dinamica atomilor rețelei cristaline, întrucît atît fracțiunea fără recul f, cît și deplasarea Doppler de ordinul doi depind de amplitudinea pătratică medie, respectiv de viteza pătratică medie. De aceea se pot obține date despre frecvențele modurilor localizate, efecte de suprafață, efecte de anizotropie, constante de forță, temperaturi Debye etc. În cazul în care atomul Mössbauer difuzează în solid, mișcarea atomică poate fi observată direct din lărgirea sau îngustarea liniei Mössbauer. Vom da aici cîteva exemple pentru a ilustra informațiile care se obțin prin utilizarea efectului Mössbauer la studiul difuziei în solide.

Pentru a descrie difuzia atomilor în solid se utilizează diferite modele Ne vom limita aici la descrierea pe scurt a două modele-limită : modelul difuziei continue și modelul difuziei în salt brusc.

În modelul difuziei continue se admite că atomul se găsește într-o stare de mișcare de translație continuă cu viteză practic constantă peste care se suprapun vibrațiile armonice, astfel încît poziția sa x se poate scrie

$$x = x_D + x_V,$$

unde x_D și x_V sînt deplasările de difuzie și, respectiv, de vibrație. Presupunînd că cele două mișcări (de vibrație și de difuzie) sînt independente una de alta, rezultă pentru secțiunea eficace a efectului Mössbauer în modelul difuziei continue expresia [213]

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma}{\hbar} f_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{E-E_0}{\hbar}t} e^{-\frac{1}{2\hbar}(\Gamma + 4\hbar K^2 D)|t|} dt, \tag{7.48}$$

unde f_0 este fracțiunea fără recul normală și D coeficientul de difuzie definit prin $\overline{x^2}/2 = Dt$, $\overline{x^2}$ fiind valoarea medie a pătratului distanței de difuzie. Din această expresie se observă că linia Mössbauer va fi lărgită cu valoarea

$$\Delta\Gamma = 2\hbar K^2 D. \tag{7.49}$$

Relația (7.49) se poate scrie sub o formă convenabilă ținînd cont de legătura dintre coeficientul de difuzie D și timpul τ necesar pentru o deplasare

Scanned with OKEN Scanner

atomică a_0 (a_0 fiind distanţa faţă de vecinul cel mai apropiat din reţea) Pentru o reţea cubică, această relaţie este dată de

$$D = f_c \frac{a_0^2}{6\tau}, \tag{7.50}$$

unde f_c este factorul de corelare Bardeen-Herring, care este unitar pentru un proces aleatoriu. Astfel avem

$$\Delta\gamma = \frac{1}{3}\hbar K^2 \frac{a_0^2}{\tau}. \tag{7.51}$$

În modelul difuziei în salt brusc se presupune că atomul care difuzează petrece o fracţiune de timp τ_1 într-o mişcare de translaţie, timp care este mic în comparaţie cu timpul τ_0 petrecut în starea de oscilaţie. În timpul saltului, atomul este considerat complet liber şi vibraţia sa dispare. Pentru secţiunea eficace a efectului Mössbauer în acest model se obţine relaţia [213]

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \gamma f_0}{4\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{E-E_0}{\hbar}t} e^{-\frac{1}{2\hbar}\left(\gamma + \frac{4\hbar}{\tau_0}\right)|t|} dt, \tag{7.52}$$

rezultînd o lărgire a liniei Mössbauer:

$$\Delta\gamma = \frac{2\hbar}{\tau_0}. \tag{7.53}$$

O îmbunătăţire a acestui model simplu (vezi [213]) conduce la expresia

$$\Delta\gamma = \frac{2\hbar}{\tau_0}\left|1 - \frac{1}{1 - \frac{K^2 a_0^2}{6}\frac{\tau_0}{\tau_1}}\right|, \tag{7.54}$$

cu un coeficient de difuzie definit sub forma

$$D = \frac{1}{6}\frac{a_0^2}{\tau_0 + \tau_1} f_c. \tag{7.55}$$

Lewis şi Flinn [214] au studiat lărgirea liniei Mössbauer în apropierea punctului de topire a unui aliaj de fier cu 3% siliciu (acesta s-a adăugat pentru stabilizarea fazei c.v.c. pînă la punctul de topire), obţinînd pentru

coeficientul de difuzie al ^{57}Fe valoarea $D \sim 2.10^{-9}$ cm^2/s, în concordanță bună cu valoarea teoretică. Alte exemple de cercetări prin efect Mössbauer a difuziei unor atomi de impuritate, efectuate de Mullen și Knauer [215] și de Gonser și Wiedersich [216], nu conduc la o concordanță bună cu teoria.

Cu toate dificultățile legate de măsurarea foarte exactă a formei liniei în special la temperaturi mari, tehnica efectului Mössbauer poate fi extrem de utilă pentru observarea mișcării atomilor în solide.

BIBLIOGRAFIE

1. McGraw,-Hill, *Encyclopedia of Science and Technology*, vol. I, 1960, p. 260; vol. VIII, p. 266.
2. D. Birchon, *Dictionary of Metallurgy*, 1965, p. 238 și 193.
3. T. Moeller, *Inorganic Chemistry*, New York, Willey, 1961.
4. H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, XI. Aufl., Leipzig, 1961.
5. R. L. Mössbauer, Z. Phys., **151**, *II*, 124 (1958).
6. S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. J. Perlow, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. Lett., *4*, *4*, 177 (1960).
7. R. S. Preston, S. S. Hanna, J. Heberle, Phys. Rev., **128**, 2207 (1962).
8. W. Marshall, Phys. Rev., **110**, 1280 (1958).
9. G. K. Wertheim, Phys. Rev. Lett., *4*, 403 (1960).
10. C. E. Johnson, M. S. Ridout, T. E. Cranshaw, P. E. Madsen, Phys. Rev. Lett., 6, 450 (1961).
11. G. K. Wertheim, J. E. Wernick, Phys. Rev., **123**, 3, 755 (1961).
12. C. G. Robins, H. Claus, P. A. Beck, Phys. Rev. Lett., **22**, 1307 (1969).
13. L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, Phys. Lett., **27A**, 141 (1968).
14. L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, P. E. Watson, J. Appl. Phys., 40, 1489 (1969).
15. B. Window, C. E. Johnson, Phys. Lett., **29A**, 703 (1969).
16. L. H. Bennett, L. J. Swartzendruber, R. E. Watson, Phys. Rev. Lett., **23**, 1171 (1969).
17. B. Window, C. E. Johnson, G. Longworth, J. Phys. C. Metal, Suppl. 2, 218 (1970).
18. T. I. Hicks, B. Rainford, J. S. Kouvel, G. G. Low, J. B. Comly, Phys. Rev. Lett., **22**, 531, (1969).
19. J. S. Kouvel, J. B. Comly, Phys. Rev. Lett., **24**, 598 (1970).
20. C. G. Robins, H. Claus, P. A. Beck, J. Appl. Phys., 40, 2269 (1969).
21. L. E. Hedman, R. D. Mattock, J. Phys. Chem. Sol., 23, 955 (1962).
22. A. H. Muir, K. J. Ando, H. M. Coogan, *Mössbauer Effect Data Index* 1958—1965, New York, Interscience, 1966.
23. G. P. Huffman, J. Appl. Phys., **42**, 4, 1606 (1971).
24. L. Cser, J. Ostanevich, L. Pal, Phys. Stat. Sol., **20**, 581 (1967).
25. R. Hergt, E. Wieser, H. Gengnagel, A. Gladun, Phys. Stat. Sol., **41**, 255 (1970).
26. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, D.N.E. Buchanan, Phys. Rev. Lett., **12**, *1*, 24 (1964).
27. M. B. Stearns, Phys. Rev., **129**, *3*, 1136 (1963).
28. M. B. Stearns, J. Appl. Phys., **36**, *3*, 913 (1965).
29. G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, J. H. Wernick, J. Appl. Phys., **42**, *4*, 1602 (1971).
30. D. E. Nagle, P. P. Craig, P. Barrett, D. R. F. Cochran, C. E. Olsen, R. D. Taylor, Phys. Rev., **125**, 490 (1962).
31. M. Rubinstein, Sol. State. Comm., **8**, *11*, 919 (1970).
32. L. Néel, Compt. Rend., **228**, 664 (1949).
33. S. S. Hanna, L. Meyer-Schützmeister, R. S. Preston, D. H. Vincent, Phys. Rev. **120**, 2211 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

34. A. J. F. Boyle, D. St. P. Bunbury, C. Edwards, Proc. Roy. Soc., **77**, 1062 (1961).
35. N. N. Deleaghin, V. S. Spinel, V. A. Briuhanov, B. Zvenglinski, JETF, **39**, 220 (1960).
36. V. S. Spinel, V. A. Briuhanov, N. N. Deleaghin, JETF, **40**, 1525 (1961).
37. N. N. Deleaghin, V. S. Spinel, V. A. Briuhanov, JETF, **41**, 1347 (1961).
38. A. J. F. Boyle, D. St. P. Bunbury, C. Edwards, Proc. Phys. Soc., **79**, 416 (1962).
39. S. S. Hanna, L. Meyer-Schützmeister, R. S. Preston, D. H. Vincent, Bull. Am. Phys. Soc., **5**. 429 (1960).
40. W. G. Proctor, Phys. Rev., **79**, 35 (1950).
41. O. C. Kinster, A. W. Sunyar, J. B. Swan, Phys. Rev., **123**, *1*, 179 (1961).
42. A. J. F. Boyle, D. St. P. Bunbury, C. Edwards, Phys. Rev. Lett., **5**, 553 (1960).
43. G. P. Huffman, F. C. Schwerer, G. R. Dunmyre, J. Appl. Phys., **40**, 1487 (1969).
44. T. E. Cranshaw, J. Appl. Phys., **40**, 1481, (1969).
45. G. P. Huffman, G. R. Dunmyre, J. Appl. Phys., **42**, 1613 (1971).
46. G. M. Rothberg, S. Guimard, N. Benczer-Koller, Phys. Rev., **B1** 136 (1970).
47. G. T. Emery, M. L. Perlman, Phys. Rev., **B1**, 9, 3885 (1970).
48. U. Erich, Z. Phys., **227**, 25 (1969).
49. J. C. Love, G. Czjzek, J. J. Spijkerman, D. D. K. Snediker, *Hyperfine Structure and Nuclear Radiation*, ed. E. Mathias şi D. A. Shirley, Amsterdam North Holland Publ., Co., 1968, p. 124.
50. S. Hüfner, Phys. Rev., **B1**, 5, 2348 (1970).
51. U. Erich, E. Kankeleit, H. Prange, S. Hüfner, J. Appl. Phys., **40**, 1491 (1969).
52. T. J. Burch, J. I. Budnick, S. Skalski, Phys. Rev. Lett., **22**, 846 (1969).
53. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Oxford, 1950.
54. F. H. Spedding, A. H. Daane, *The Rare Earth*, New York, Willey, 1961.
55. O. V. Lounasmaa, Phys. Rev., **143**, 399 (1966).
56. O. V. Lounasmaa, G. M. Kalvius, Phys. Lett., **26A**, 21 (1967).
57. P. H. Barrett, D. A. Shirley, Phys. Rev., **131**, 123 (1963).
58. S. Hüfner, R. L. Cohen, K. W. West, Bull. Am. Phys. Soc., **13**, 876 (1968).
59. S. Hüfner, J. H. Wernick, Phys. Rev., **173**, *2*, 448 (1968).
60. F. M. Pichanik, P. G. H. Sandars, G. K. Woodgate, Proc. Roy. Soc., (London), **A 257**, 277 (1969).
61. F. J. Bowden, D. St. P. Bunbury, J. M. Williams, Proc. Roy. Soc., **91**, 612 (1967).
62. D. L. Uhrich, R. G. Barnes, Phys. Rev., **164**, *2*, 428, (1967).
63. K. A. Hardy, U. Atzmony, J. C. Walker, Nucl. Phys., **A 154**, 497 (1970).
64. D. A. Shirley, Rev. Mod. Phys., **36**, 339 (1964).
65. D. A. Shirley, Ann. Rev. Phys. Chem., **20**, 25 (1969).
66. G M. Kalvius, în *Proc. 2nd Int. Conf. Hyperfine Interactions Rehovot, Israel*, 1970, R. Kalish, G. Goldring Eds., Gordon and Breach, London 1971.
67. G. M. Kalvius, *Mössbauer spectroscopy in the actinide*, în *Panel on the application of the Mössbauer effect*, Viena, I.E.E.A., 1971.
68. B. D. Dunlap, M. B. Brodsky, G. M. Kalvius, G. K. Shenoy, în *Plutonium* 1970 *and other Actinides*, Part. I, W.N. Miner ed., New York, Mettalurgical Society of the AIME, 1971.
69. D. D. Koelling, A. J. Freeman, G. O. Arbman, în *Plutonium* 1970 *and other Actinides*, Part. I, W.N. Miner ed., New York, Metalurgical Society of the AIME, 1970.
70. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, Co., 1958.
71. C. Jannin, P. Lecocq, A. Michel, Compt. Rend., 257, 1906 (1963).
72. G. Trumpy, E. Both, C. Djega-Mariadassou, P. Lecocq, Phys. Rev., **B1**, 9, 3477 (1970)
73. M. Asanuma, J. Phys. Soc. Jap., **15**, *7*, 1343 (1960).
74. S. Ligenza, Phys. Stat. Sol., (b) *44*, 775 (1971).
75. C. Djega-Mariadassou, P. Lecocq, G. Trumpy, J. Traff, P. Ostergaard, Nuovo Cim., **46 B**, 1, 35 (1966).
76. E. Both, G. Trumpy, I. Traff, P. Ostergaard, C. Djega-Mariadassou, P. Lecocq, *Hyperfine Structure and Nuclear Radiation*, North Holland Publ., Co., 1968.
77. Hisao Yamamoto, J. Phys. Soc. Jap., **21**, *6*, 1058 (1966).
78. O. Nial, Svensk, Kem. Tidskv, **59**, 165 (1947).
79. V. I. Nicolaev, Yu. I. Serbina, A. I. Karcevski, JETF, **44**, 775 (1963).
80. V. I. Nikolaev, Yu. I. Serbina, S. S. Yakimov, JETF, 45, 1277 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

81. G. Fabri, E. Germagnoli, M. Musci, G. C. Locati, Nuovo Cim., **40 B**, *1*, 178 (1965)
82. D. M. J. Compton, Ah. Schoen, *The Mössbauer Effect*, Proc. II Int. Conf. ME, 1962, p. 283.
83. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernik, Phys. Rev., **135 A**, 151 (1964).
84. G. Bowden, D. S. P. Bunbury, A. P. Guimaraes, J. Appl. Phys., **39**, *2*, 1323 (1968).
85. F. Borsa, R. G. Barnes, R. A. Reese, Phys. Stat. Sol., **19**, 359 (1967).
86. C. R. Kanekar, K. R. P. Mallikarjuna, V, Shankar Rao, Phys. Lett., **27 A**, *2*, 85 (1968).
87. M. Loewenhaupt, S. Hüfner, Phys. Lett., **30 A**, *5*, 309 (1969).
88. G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, A. M. Toxen, R. J. Gambino, J. Appl. Phys., **41**, *3*, 1317 (1970).
89. I. Nowik, *Mössbauer Effect Methodology*, vol. II, ed. I. J. Gruverman, New York, 1966, p. 147.
90. I. Nowik, S. Ofer, J. H. Wernick, Phys. Lett., **20**, *3*, 232 (1966).
91. E. A. Skrabek, W. E. Wallace, J. Appl. Phys., **34**, 1356 (1963).
92. S. Ofer, M. Rakavy, E. Segal, B. Khurgin, Phys. Rev., **138 A**, *1*, 241 (1965).
93. S. Ofer, E. Segal, Phys. Rev., **141**, *1*, 448 (1966).
94. R. L. Cohen, Phys. Rev., **134**, 1A, 94 (1964).
95. R. L. Cohen, J. H. Wernick, Phys. Rev., **134**, *3 B*, 503 (1964).
96. I. Nowik, Phys. Rev., **140 A**, 1, 131 (1965).
97. H. Armon, E. R. Bauminger, J. Hess, A. Mustachi, S. Ofer, Phys. Lett., **28 A**, *7*, 528 (1969).
98. H. H. Wickman, I. Nowik, J. H. Wernick, D. A. Shirley, R. B. Frankel, J. Appl. Phys., **37**. 3, 1246 (1966).
99. H. H. Wickman, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, C. F. Wagner, J. Phys., Chem. Sol., **29**, *1*, 181 (1968).
100. U. Atzmony, E. R. Bauminger, I. Nowick, S. Ofer, J. H. Wernick, Phys. Rev., **156**, *2*, 262 (1967).
101. A. J. Freemen, R. E. Watson, Phys. Rev., **127**, 2058 (1962).
102. B. R. Judd, Proc. Phys. Soc. (London), **82**, 874 (1963).
103. B. Bleaney, *Proc. Int. Symp. Quantum Electron*, 3rd, Paris, 1963, p. 595.
104. D. L. Uhrich, D. J. Genin, R. G. Barnes, Phys. Rev., **166**, *2*, 261 (1968).
105. U. Atzmony, E. R. Bauminger, D. Lebenbaum, A. Mustachi, S. Ofer, J. H. Wernik, Phys. Rev., **163**, *2*, 314 (1967).
106. L. Néel, Ann. Phys., **3**, 137 (1948).
107. Y. Yafet, C. Kittel, Phys. Rev., **87**, 290 (1952).
108. R. F. Watson, A. J. Freeman, Phys. Rev., **123**, 2027 (1961).
109. G. K. Wertheim, J. Appl. Phys., **32**, 110 S (1960).
110. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer, E. Segal, Phys. Rev., **122**, 1447 (1961).
111. O. C. Kistner, A. W. Sunyar, Phys. Rev. Letters, **4**, 412 (1960).
112. W. H. Kelly, M. Hass, W. H. Schreiner, G. B. Beard, Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 135 (1961).
113. L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, Phys. Rev., Letters, **6**, 98 (1961).
114. S. Geller, M. A. Gilleo, Acta Cryst., **10**, 239 (1961).
115. J. P. Morel, J. Phys. Chem. Solids. **28**, 629 (1967).
116. D. Kedem, T. Rothem, Phys. Rev. Letters, **18**, 165 (1967).
117. J. Chappert, R. B. Frankel, Phys. Rev. Letters, **19**, 570 (1967).
118. I. S. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids, **15**, 54 (1959).
119. G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. M. Morrish, Phys. Rev., **187**, 747 (1969).
120. J. J. van Loef, Physica, **32**, 2102 (1966).
121. G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish, J. Appl. Phys., **39**, 1204 (1968).
122. E. Wieser, W. Meisel, K. Kleinstück, Phys. Stat. Sol., **16**, 129 (1966).
123. G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish, Phys. Letters, **25 A**, 147 (1967).
124. J. H. Hastings, L. M. Corliss, Phys. Rev., **104**, 328 (1961).
125. F. K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 95 (1964).
126. K. Ono, Y. Ishikawa, A. Ito, E. Hirahara, J. Phys. Soc. Japan Suppl., **B—I**, 17, 125 (1962).
127. S. K. Bauerjee, W. O'Reilly, C. E. Johnson, J. Appl. Phys., **38**, 1289 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

128. B. J. Evans, S. S. Hafner, J. Appl. Phys., **40**, 1411 (1969).
129. F. Van der Woude, G. A. Sawatzky, A. H. Morrish, Phys. Rev. **167**, 533 (1968).
130. G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish, Phys. Rev., **183**, 383 (1969).
131. V. I. Goldanski, V. F. Belov, M. N. Devişeva, V. A. Truhtanov, JETF, **49**, 1681 (1965).
132. A. Freeman, R. Watson, J. Appl. Phys., **31**, 374 S (1960).
133. H. Abe, M. Matsuura, H. Yusouka, A. Hirai, T. Hashi, T. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan, **18**, *10*, 1400 (1963).
134. S. L. Ruby, B. J. Evans, S. S. Hafner, Solid State Comm., **6**, 277 (1968).
135. G. A. Fatseas, R. Kirshnau, J. Appl. Phys., **39**, 1256 (1968).
136. K. P. Belov, I. S. Lyubutin, JETF, Lett, **1**, 26 (1965).
137. K. P. Belov, I. S. Lyubutin, JETF, **49**, 747 (1965).
138. V. I. Goldanski, V. A. Trukhtanov, M. N. Devisheva, V. F. Belov, JETF Lett., **1**, 19 (1965).
139. V. I. Goldanskii, M. N. Devisheva, E. F. Makarov, G. V. Novicov, V. A. Trukhtanov, JETP Lett., **4**, 42 (1966).
140. I. S. Lyubutin, Fiz Tverdogo Tela, **8**, 643 (1966).
141. I. S. Lyubutin- E. F. Makarov, V. A. Povitskii, JETF, **53**, 65 (1967).
142. S. Ofer, I. Nowik, Bull. Am. Phys. Soc., **11**, 378 (1966).
143. V. A. Golovin, S. M. Irkaev, R. N. Kuzmin, V. V. Mill, JETF Pis. Red., **1**, 35 (1970).
144. G. Czjzek, W. G. Berger, Phys. Rev. B., **1**, 957 (1970).
145. Y. Gros, J. Panleve, J. de Phys., **31**, *5—6*, 459 (1970).
146. Y. Gros, J. Panleve, Comp. Rend., **266 A/B**, *18*, 1199 (1968).
147. Y. Gros, *Thèsis*, Laboratoire de spectrometrie physique, CNRS, 1970.
148. P. H. Dederichs, C. Lehmann, H. Wegener, Phys. Status Solidi, **8**, 213 (1965).
149. P. Hannaford, C. J. Howard, J. W. G. Wignall, Phys. Letters Netherlands, **19**, 257 (1965).
150. P. Hannaford, J. W. G. Wignal, Phys. Stat. Sol., **35**, 809 (1969).
151. J. Weiser, *Dissertation*, T. H. München, 1966.
152. D. Barb, W. Mansel, G. Vogl, W. Vogl, H. Wenzl, *Forschungsbericht K.* 69—37, Physik Department der Technischen Hochschule—München, 1969.
153. W. Mansel, G. Vogl, W. Vogl, H. Wenzl, D. Barb, Phys. Stat. Sol., **40**, 461 (1970).
154. W. G. Berger, J. Fink, F. E. Obenshain, Phys. Letters Netherlands, **52A**, 466(1967).
155. E. T. Ritter, P. W. Keaton, Y. K. Lee, P. R. Stevens, J. C. Walker, Phys. Rev., **154**, 287 (1967).
156. G. D. Sprouse, G. M. Kalvius, S. S. Hanna, Phys. Rev. Letters, **18**, 1041 (1967).
157. J. A. Stone, W. L. Pillinger, Phys. Rev. Letters, **13**, 200 (1964).
158. J. A. Stone, W. L. Pillinger, Symp. Far. Soc., **1**, 77 (1967).
159. S. G. Cohen, *Proc. 2-nd Internat Conf. Mössbauer Effect Saclay*, 1961, eds. D.M.J. Compton şi A. J. Schoen, Wiley, 1962, p. 73.
160. E. P. Stepanov, A. Yu. Aleksandrov, Zh. Eksper. Teor. Fiz. Pisma, **5**, 83 (1967).
161. A. N. Nesmeyanov, A. M. Babeshkin, N. P. Kosev, A. A. Bekker, N. A. Lebedev, in *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, vol. 2, Viena, IAEA, 1965, p. 419.
162. C. G. Jacobs, N. Hershkowitz, Phys. Rev., **B, 1** 839 (1970).
163. Yu. Kagan, Ya. A. Iosilevskii, JETF, **42**, 259 (1962); **44**, 284 (1963).
164. A. A. Maradudin, Revs. Mod. Phys., **36**, 417 (1964).
165. Yu. Kagan, Ya. A. Iosilevsnii, JETF, **45**, 819 (1963).
166. P. G. Klemens, Phys. Rev., **122**, 443 (1961).
167. B. Mozer, G. H. Vineyard, Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 135, (1961).
168. A. A. Maradudin, P. A. Flinn, Phys. Rev., **126**, 2059 (1962).
169. W. M. Visscher, Phys. Rev., **129**, 28 (1963).
170. E. W. Montroll, A. A. Maradudin, G. H. Weiss, *Proceedings of the Stevens Institute Conference on the Many Body Problem*, New York, Interscience Publishers, Inc., 1963.
171. P. G. Dawber, R. J. E. Elliott, Proc. Phys. Soc. (London), **81**, 453 (1963).
172. A. Dinhoffer, Phys. Rev., **131**, 535 (1963).
173. R. M. Housley, F. Ness, Phys. Rev., **146**, 517 (1966).
174. R. H. Nussbaum, D. G. Howard, W. L. Nees, C. F. Steen, Phys. Rev., **173**, 3, 653 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

175. H. J. Lipkin, Ann. Phys. (N.Y.), **23**, 28 (1963).
176. J. I. Feldman, G. K. Horton, Phys. Rev., **137**, A 1106 (1965).
177. V. A. Briuhanov, N. N. Deleaghin, Yu. Kagan, JETF, **45**, 1372 (1963); **46**, 825 (1964).
178. D. A. Shirley, M. Kaplan, P. Axel, Phys. Rev., **123**, 816 (1961).
179. W. A. Steyert, R. D. Taylor, Phys. Rev., **134**, 716 (1964).
180. P. G. Dawber, R. J. Elliot, Proc. Roy. Soc. (London), **A 273**, 222 (1963).
181. V. I. Nikolaev, S. S. Yakimov, JETF, **46**, 389 (1964).
182. J. Bara, A. Z. Hrynkiewicz, Phys. Stat. Sol., **15**, 205 (1966).
183. L. D. Roberts, J. O. Thomson, Phys. Rev., **129**, 664 (1963).
184. P. A. Flinn, S. L. Ruby, W. L. Kehl, Science, **143**, 1434 (1964).
185. J. W. Burton, H. Frauenfelder, R. P. Godwin, *Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics*, Viena, 1966.
186. S. W. Marshall, R. M. Wilenzick, Phys. Rev. Letts., **16**, 219 (1965).
187. S. Roth, E. M. Horl, Phys. Letts, **25A**, 299 (1967).
188. I. P. Suzdalev, M. Ya. Gen, V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, JETF, **51**, 118, (1966).
189. Fang Tsui-Hieng, A. S. Viskov, V. S. Shpinell, Yu. N. Venevtsev, Soviet. Phys. JETP, **17**, 1465 (1963).
190. V. G. Bhide, M. S. Multani, Phys. Rev., **139**, A 1983 (1965).
191. V. V. Skliarevskii, I. I. Lukașevich, V. P. Romanov, N. I. Filipov, Yu. N. Venevtzev, A. S. Viskov, Pisma JETF, **5**, 212 (1966).
192. W. Cochran, Adv. Phys., **9**, 159 (1960).
193. M. V. Plotnikova, A. S. Viskov, K. P. Mitrofanov, V. S. Shpinell, Yu. N. Venevtzev, Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. fiz.), **31**, 1112 (1967).
194. H. D. Megaw, Acta crystallogr., **5**, 739 (1952); **7**, 187 (1954).
195. K. P. Mitrofanov, A. S. Viskov, M. V. Plotnikova, Yu. N. Venevtzev, V. S. Shpinel, Izv. Akad. Nauk, SSSR (Ser. fiz.), **29**, *11*, 2029 (1965).
196. V. I. Nicolaev, Yu. I. Serbina, JETF, **45**, 1277 (1963).
197. S. Geller, R. W. Grant, Phys. Lett., **25A**, 722 (1967).
198. P. Gilard, M. Greenshapan, S. Hillman, Phys. Lett., **7**, 239 (1963) .
199. L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V. V. Palcianskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspress, J. Kane, Rev. Mod. Phys., **39**, 395 (1967).
200. G. Longworth, Phys. Rev., **172**, *2*, 572 (1968).
201. D. F. Cox, G. Shirane, P. A. Flinn, S. L. Ruby, W. J. Takei, Phys. Rev., **132**, 1547 (1963).
202. F. Van der Woude, A. J. Dekker, Phys. Stat. Sol., **13**, 181 (1966).
203. I. Dészi, M. Fodor, Phys. Stat Sol., **15**, 247 (1966).
204. M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves, Phys. Rev., **156**, 562 (1967).
205. U. Bertelsen, J. M. Knudsen, H. Krogh, Phys. Stat. Sol., **22**, 59 (1967).
206. J. B. Forsyth, I. G. Hedley, C. E. Johnson, J. Phys., **C1**, 179 (1968).
207. L. M. Levinson, M. Luban, S. Shtrikman, Phys. Rev., **177**, *2*, 864 (1969).
208. E. L. Hill, *Optics and Relativity Theory* in F. V. Condon, H. Odishaw (eds.), *Handbook of Physics*, New York, McGraw-Hill, 1958.
209. R. V. Pound, G. A. Rebka, Phys. Rev. Letts., **4**, 337 (1960).
210. B. D. Josephson, Phys. Rev. Letts., **4**, 341 (1960).
211. A. A. Maradudin, P. A. Flinn, S. L. Ruby, Phys. Rev., **126**, 9 (1962).
212. R. S. Preston, S. S. Hanna, J. Heberle, Phys. Rev., **128**, 2207 (1962).
213. C. Janot, *Mössbauer effect and atomic motion in metals, Panel on the Application of the Mössbauer Effect*, Viena, 1971.
214. S. L. Lewis, P. A. Flinn, Appl. Phys. Letters, **15**, *10*, 331 (1969).
215. J. G. Mullen, R. C. Knauer, *Mössbauer Effect Methodology*, I. J. Gruverman ed., New York, Plenum Press, Inc., vol. 5, 1970, p. 197.
216. U. Gonser, H. Wiedersich, J. Phys. Soc. Japan, **18** (suppl. 2), 47 (1963).
217. R. V. Pound, G. B. Benedek, R. Drover, Phys. Rev. Lett., **7**, 405 (1961).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 8

APLICAȚIILE EFECTULUI MÖSSBAUER ÎN METALURGIA FIZICĂ

Alături de metodele fizice consacrate în laboratoarele de metalurgie, ca difracția de raze X, microscopia electronică și metalografică, metodele magnetice, difracția de neutroni, gamagrafia etc., spectroscopia Mössbauer s-a dovedit a fi un instrument nou, extrem de eficace în metalurgia fizică. Această metodă de cercetare servește la elucidarea proprietăților magnetice ale metalelor și aliajelor, studiul proprietăților oțelurilor, identificarea fazelor, determinarea oxidărilor interne, a temperaturilor Néel și Curie etc. Întrucît în capitolul VII s-au prezentat o serie de rezultate cu privire la aplicarea efectului Mössbauer în metale și aliaje, compuși intermetalici, ferite și tranziții de fază în acestea, în cele ce urmează ne propunem să ilustrăm aplicațiile efectului Mössbauer în metalurgia fizică, exemplificînd cîteva cazuri concrete. În prima secțiune vom ilustra posibilitățile de aplicare ale efectului Mössbauer în studiul oțelurilor.

8.1. APLICAREA EFECTULUI MÖSSBAUER LA STUDIUL PROPRIETĂȚILOR OȚELURILOR

Aplicarea efectului Mössbauer la studierea proprietăților oțelurilor este avantajoasă, datorită faptului că atomii de ^{57}Fe care se găsesc într-o concentrație de 2,19% au o fracțiune Mössbauer mare chiar și la temperatura camerei ($f \sim 0{,}7$) pentru radiația de 14,4 keV. Pentru utilizarea în măsurători este necesar ca probele de oțel să fie aduse la forma unor plăcuțe cu o suprafață de aproximativ 1 cm² și o grosime între 30 și 50 μ, fiind folosite sub formă de absorbanți. Efectul Mössbauer a fost deja utilizat pentru determinarea unor proprietăți ale oțelurilor, furnizînd informații specifice în legătură cu deformațiile lor plastice, influența adaosurilor de C, Si etc., identificarea și analiza fazelor, influența tratamentelor termomecanice etc. Ne vom opri mai întîi să analizăm cu titlu de exemplu utilizarea spectrometriei Mössbauer la studiul diferitelor faze ale oțelurilor (martensită, cementită, carburi etc.). O serie de lucrări au fost dedicate acestui subiect [1]—[6].

Moriya și colab. [2] și Ron, Shechter și Niedzwiedz [6] au cercetat în special structura martensitică a sistemelor de Fe—C. După cum se știe, martensita este cunoscută ca o fază metastabilă, care se formează din austenită. Transformarea austenitei în martensită implică transformarea

Scanned with OKEN Scanner

soluţiei solide γ în soluţie solidă α [$Fe_\gamma(C) \rightarrow Fe_\alpha(C)$] printr-un tratament termic care presupune o răcire rapidă (călire). Compoziţia ambelor faze fiind identică, transformarea se produce fără difuzie, aceasta implicînd numai o reordonare a reţelei. Transformarea esenţială care apare este deci modificarea reţelei de la cub faţă centrată la o reţea tetragonală cu volum centrat, deformîndu-se simetria cubică în principal în direcţia axei *c*.

Structura martensitei a fost descrisă deja pe baza măsurătorilor de difracţie a razelor X, microscopie electronică şi frecare internă, dar nu a fost încă precizată o imagine structurală clară şi unică. Există indicii că faza martensitică ar conţine şi cristale cu o structură cubică cu volum centrat şi că tetragonalitatea celulelor elementare nu ar fi generală, difracţia X putînd indica doar o dimensiune medie a celulei elementare. Discuţii contradictorii se mai duc şi în privinţa tipului de distorsiune suferită de celula-unitate, cînd carbonul este situat în poziţie tetraedrică (fig. 8.1).

Prin metodele de investigaţie amintite mai sus nu s-a putut concluziona dacă atomul de carbon situat într-o poziţie interstiţială de simetrie octaedrică (avînd ca cei mai apropiaţi vecini şase atomi de Fe) provoacă numai o distorsionare puternică a vecinătăţii sale (fig. 8.1*a*) sau conduce

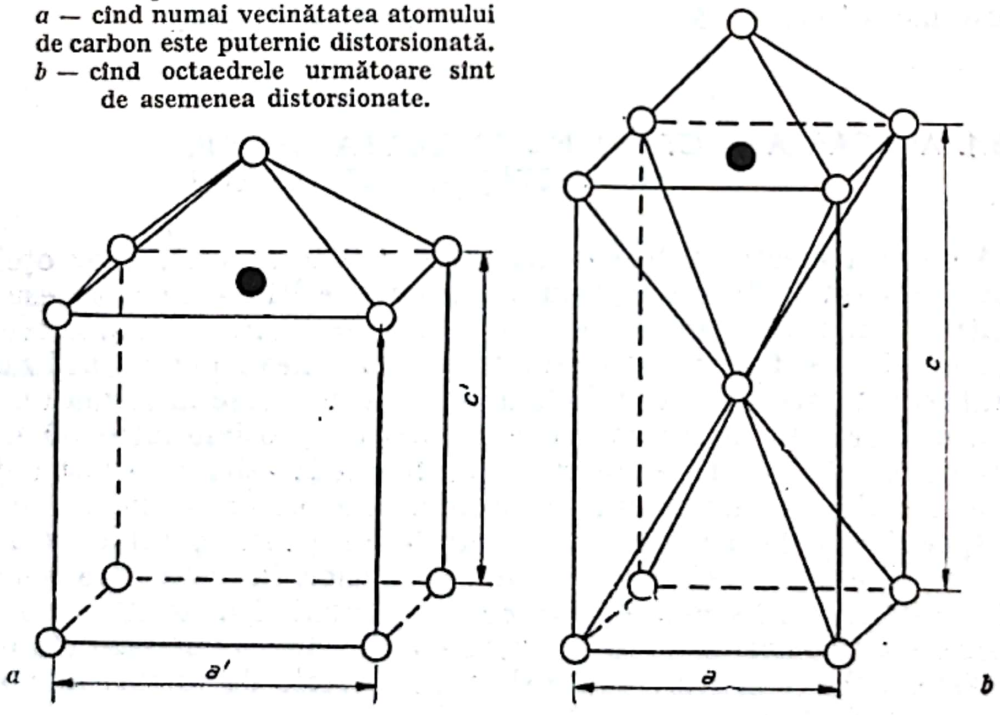


Fig. 8.1. — Octaedrele distorsionate ocupate de către carbon.
a — cînd numai vecinătatea atomului de carbon este puternic distorsionată.
b — cînd octaedrele următoare sînt de asemenea distorsionate.

la formarea unor octaedrii regulaţi, modificînd şi celulele din următoarea vecinătate (fig. 8.1*b*).

Măsurătorile şi interpretările spectrelor Mössbauer, vin să completeze tabloul structural al martensitei, permiţînd identificarea diferitelor veci-

nătăți atomice, proporția lor, determinarea cu suficientă precizie a conținutului de carbon din fază, precum și urmărirea în timp a modificărilor survenite în procesul de îmbătrînire a acestei structuri metastabile, după cum reiese din cele ce urmează.

Rezultatele măsurătorilor Mössbauer pe o probă martensitică cu o concentrație de 4,2% carbon sînt redate în figurile 8.2 și 8.3. Din analiza

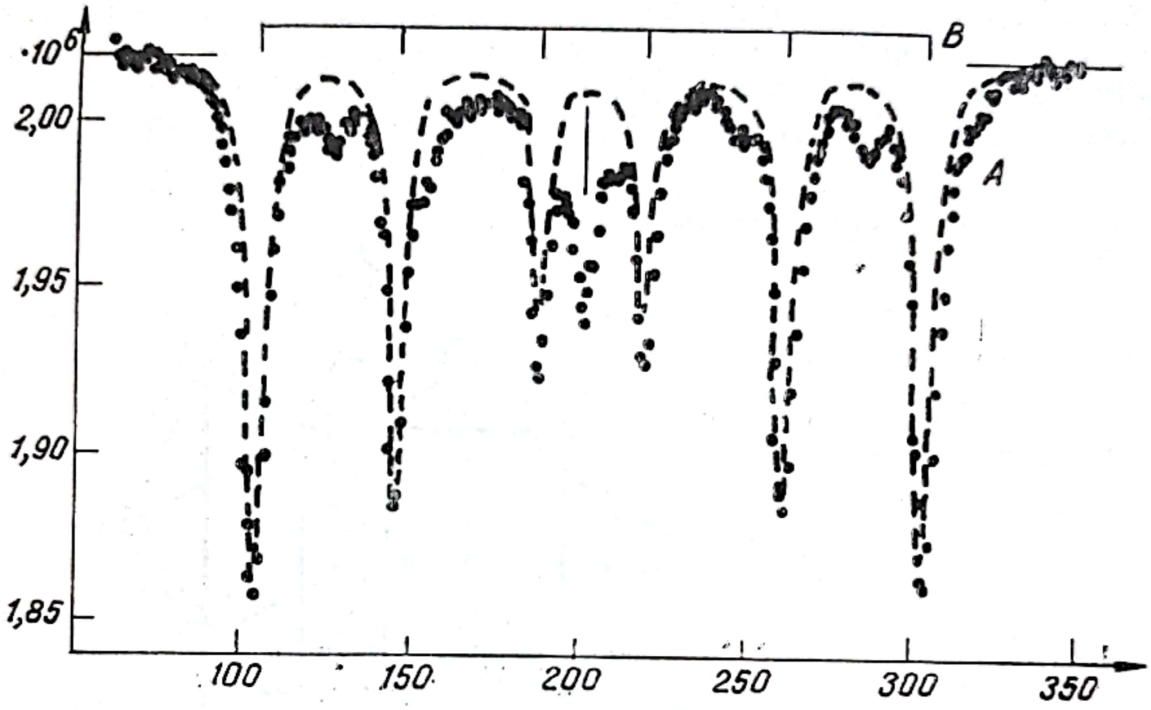


Fig. 8.2. — Spectrul Mössbauer pentru martensita fier — 4,2% at carbon. *B* indică poziția α — fierului pur [2].

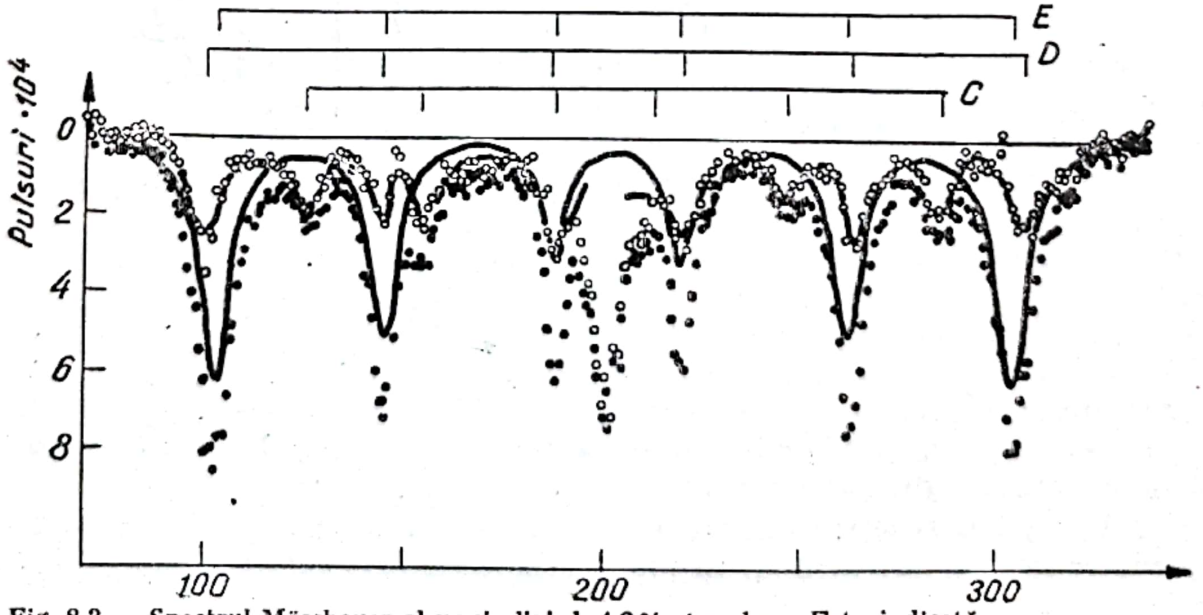
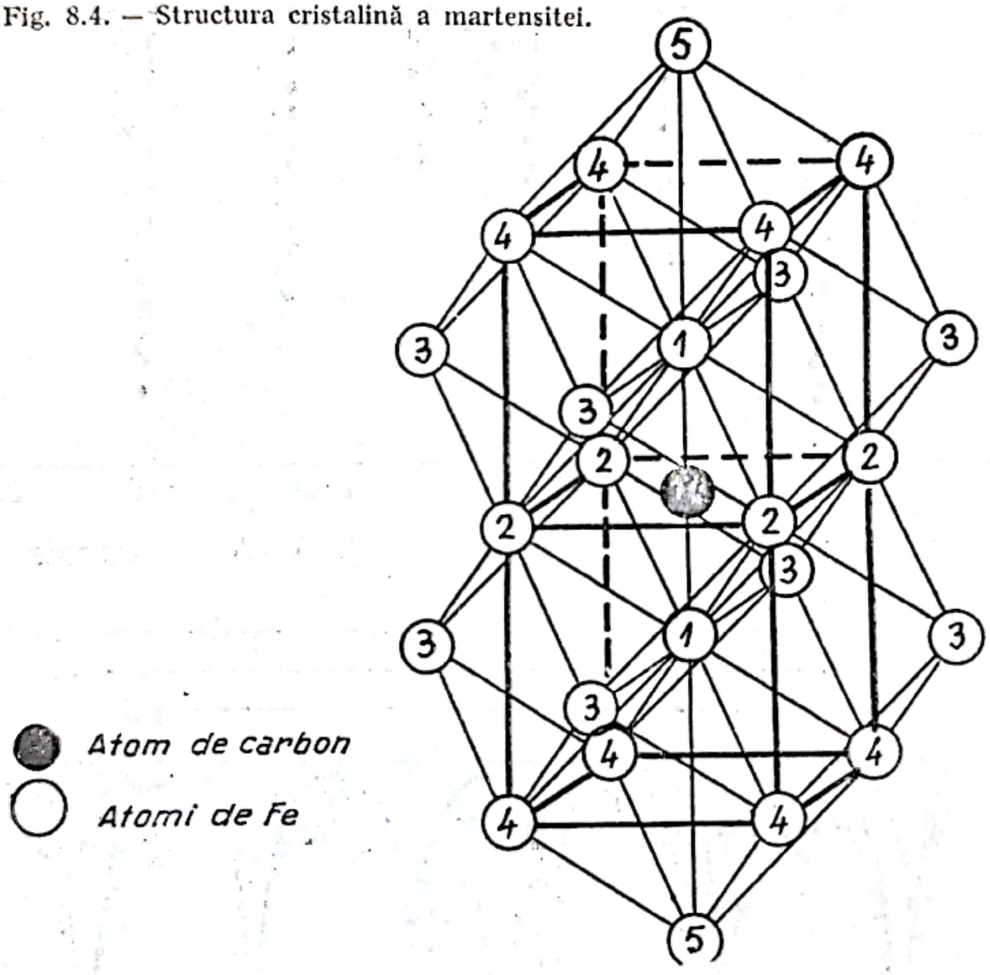


Fig. 8.3. — Spectrul Mössbauer al unui aliaj de 4,2% at carbon. Este indicată descompunerea spectrului după straturile vecine de ordinul *1*(C), *2*(D) și *3* și *4* (E) [2].

lor rezultă că toate probele indică o ordonare magnetică. Linia centrală suplimentară corespunde fazei austenitei reziduale. Se observă că spectrele sînt compuse din suprapunerea a trei sexteţi principali lorentzieni cu parametri diferiţi, ceea ce indică prezenţa în faza martensitică a cel puţin trei vecinătăţi distincte ale atomilor de fier, cauzate de distribuţia atomilor de carbon. Admiţînd dispunerea carbonului în interstiţiile octaedrice, rezultatele măsurătorilor Mössbauer susţin ipoteza deformaţiilor locale ilustrată în figura 8.1*a*, în care atomii de fier, constituind un octaedru regulat în jurul atomului de carbon, sînt situaţi faţă de acesta la aceeaşi distanţă şi manifestă vecinătăţi identice. În figura 8.4 este redată

Fig. 8.4. — Structura cristalină a martensitei.



structura cristalină a martensitei-tetragonală (cub cu volum centrat). Numerele la poziţiile fierului în reţea reprezintă ordinul de vecinătate faţă de atomul de carbon central.

Urmărind spectrul din figura 8.3, se poate afirma că majoritatea atomilor de fier sînt afectaţi în mică măsură de existenţa atomilor inter-

Scanned with OKEN Scanner

stițiali de carbon și deci acestor atomi le corespund liniile spectrale de cea mai mare intensitate (E). Sextetul cel mai deviat ca poziție (C) față de sextetul cu cea mai mare intensitate a fost atribuit atomilor de fier vecini de ordinul I față de carbon (notați cu cifra 1 în figura 8.4), care sînt cei mai afectați de prezența carbonului. Sextetul (D) corespunde atomilor de fier vecini de ordinul II față de carbon. Astfel spectrul Mössbauer, obținut experimental, poate fi descompus în patru spectre, care corespund vecinătăților de ordinul 1, 2, (3, 4) și celorlalți atomi de Fe mai îndepărtați neafectați de prezența carbonului, care alcătuiesc o rețea asemănătoare cu cea a fierului pur cu celula elementară de tip cub cu volum centrat. Parametrii caracteristici fiecărei vecinătăți, extrași din analiza spectrelor de mai sus, sînt prezentați în tabela 8.1.

Tabela 8.1

Parametri spectrelor Mössbauer pentru diferite poziții ale fierului din vecinătatea atomilor de carbon în martensita cu 4,2 % at C

Vecinătate	Populație, %	Cîmp intern H_{ef} kOe	Deplasare izomerică, mm/s	Despicare cuadrupolară, Q, mm/sec
Ordin 1	8,2	265 ± 2	$-(0{,}03 \pm 0{,}05)$	$0{,}13 \pm 0{,}05$
Ordin 2	14.5	342 ± 2	$0{,}02 \pm 0{,}05$	$-(0{,}02 \pm 0{,}05)$
Ordin (3, 4)	38,0	334 ± 2	$0{,}01 \pm 0{,}05$	$0{,}01 \pm 0{,}05$
Fier pur	—	330	0	0

Variația puternică a tuturor parametrilor din tabela 8.1, îndeosebi la atomii din prima vecinătate, este încă o confirmare a presupunerii perturbației localizate în jurul atomului de carbon interstițial.

Sensibil la orice modificări apărute în structura probei, efectul Mössbauer constituie un mijloc de investigație eficace al transformărilor survenite în urma tratamentelor termice. Studiul îmbătrînirii martensitei, efectuat de Genin și Flinn [4] prin efect Mössbauer, a pus în evidență aglomerarea atomilor de carbon în primele stadii ale procesului de îmbătrînire la 25°C. Procesul aglomerării este complet după ~ 20 min de îmbătrînire, iar după trei zile modificările spectrelor Mössbauer devin neesențiale. Importanța efectului Mössbauer în astfel de studii constă în aceea că poate pune în evidență calitativ și cantitativ diferitele precipitate ale carbonului cu dimensiuni ale cristalitelor prea mici pentru a fi detectate prin metodele obișnuite de investigații cristalografice.

Fără a intra în detalii (după cum am văzut din analiza Mössbauer a martensitei), menționăm că din punctul de vedere al spectrului Mössbauer austenita se caracterizează prin apariția unui pic central paramag-

Scanned with OKEN Scanner

netic. Acest pic creşte cu concentraţia de carbon în soluţia Fe—C şi se diminuează prin prelucrare la rece, punîndu-se în evidenţă caracteristicile spectrului de martensită. Prin îmbătrînire se constată că, pentru temperaturi de îmbătrînire din ce în ce mai mari, faza de austenită creşte cantitativ. Din raportul intensităţii picului de austenită faţă de intensitatea totală se poate determina concentraţia fazei de austenită cu o precizie mai bună de 0,5%.

Formarea carburilor sub forma unor precipitate metastabile se poate pune de asemenea în evidenţă prin spectre Mössbauer, constatîndu-se o lărgire continuă a celui mai intens sextet al spectrului de martensită şi o diminuare a intensităţii picului de austenită. Avantajul efectului Mössbauer în studiul carburilor metastabile este că el se poate utiliza pentru studiul precipitatelor de dimensiuni în jur de 10 Å, ceea ce nu se poate face uşor prin metoda razelor X.

Efectul Mössbauer poate pune în evidenţă şi prezenţa cementitei (Fe_3C). Din intensitatea liniilor cementitei, raportată la intensitatea totală, se poate determina concentraţia de cementită şi implicit cea de carbon.

Oţelurile electrotehnice pe bază de fier-siliciu au fost studiate intens în ultimul timp prin efect Mössbauer. Cercetările efectuate de Stearns [7] asupra aliajelor de Fe—Si în domeniul de concentraţie 0—27% at Si au fost descrise în capitolul VII, § 7.1. Un studiu prin efect Mössbauer, susceptibilitate magnetică şi rezonanţă magnetică nucleară a fost efectuat de Wertheim şi colab. [8] pentru un compus de FeSi pulbere în domeniul de temperatură de la 4 la 1000 K, urmărindu-se dependenţa de temperatură a despicării cuadrupolare. Un alt studiu combinat de efect Mössbauer, ecou de spin şi rezonanţă magnetică nucleară a fost întreprins de Rubinstein, Strauss şi Stearns [9] pe o serie de aliaje de FeSi cu concentraţie joasă de Si între 1 şi 6% at. Alte cercetări asupra acestor aliaje au fost efectuate în lucrările [10]—[13]. În figura 8.5 este redat un spectru Möss-

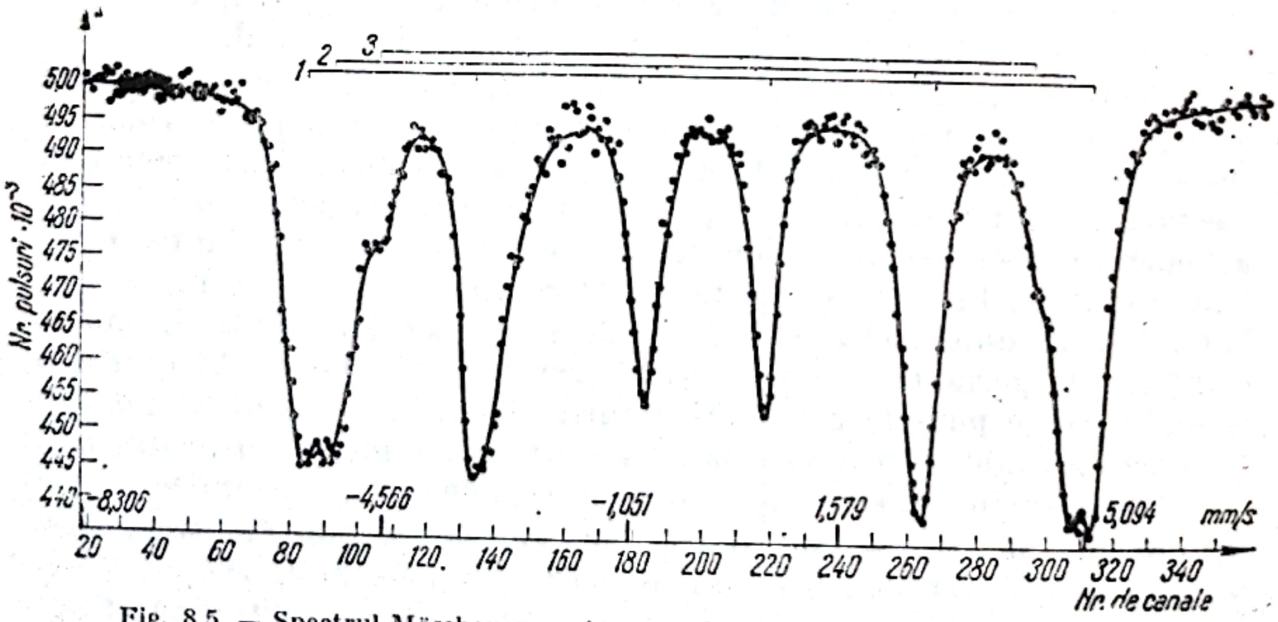


Fig. 8.5. — Spectrul Mössbauer pentru o probă de oţel Fe—Si (3,98% at Si).

bauer pentru o probă de oțel Fe—Si cu concentrația 3,98% at siliciu [14]. Se observă existența a trei subrețele, corespunzînd la trei vecinătăți diferite de siliciu.

8.2. APLICAREA EFECTULUI MÖSSBAUER LA STUDIUL STRATURILOR SUBȚIRI ȘI AL SUPERPARAMAGNETISMULUI

Violet și Lee [14] au arătat că spectroscopia Mössbauer este foarte adecvată pentru cercetarea straturilor subțiri, furnizînd informații cu privire la diferențele care există între proprietățile magnetice ale straturilor subțiri (de exemplu magnetizarea la saturație și temperatura Curie) și cele ale metalelor masive.

Se știe că particulele substanțelor feromagnetice sînt monodomenale dacă dimensiunea particulelor este mai mică decît o dimensiune critică (de obicei < 150 Å). Pentru particule mai mici decît dimensiunea critică, energia termică joacă un rol important în determinarea comportării lor magnetice. Aglomerări de astfel de particule se comportă ca o substanță paramagnetică și teoria lui Langevin este bine aplicabilă acestor particule pentru a obține magnetizarea la echilibru termic. Relaxarea magnetizării M a acestor particule poate fi descrisă prin relația

$$M = M_s \exp\ (-t/\tau),$$

unde τ este timpul de relaxare al spinului particulei, dat de

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp\,(KV/k_B T),$$

K fiind constanta de anizotropie și V volumul particulei. Este evident că prin variația diametrului particulelor (sau al grosimii straturilor subțiri) se poate alege un timp de relaxare convenabil. Neugebauer [16] a arătat că pentru un timp de măsurare prin metode obișnuite (mai mare decît 1 s) dimensiunea critică la straturi subțiri este în jur de 27 Å. În cercetările de magnetism cu ajutorul efectului Mössbauer, timpul de măsurare intrinsec este de ordinul perioadei nucleare Larmor. Acesta este mai mic cu mai multe ordine de mărime decît timpul de măsurare al metodelor convenționale, de aceea efectul Mössbauer oferă o nouă tehnică pentru studiul magnetismului în straturi foarte subțiri. Violet și Lee [15], au măsurat efectul Mössbauer al straturilor de ^{57}Fe de diferite grosimi între 1 și 1 220 Å la temperaturi între 4 și 773 K. Măsurătorile au arătat că pentru o grosime $D \geqslant 45$ Å spectrul hiperfin arată la fel ca pentru fierul masiv. Raportul intensităților liniilor 3 : 4 : 1 :1 : 4 : 3 arată că magnetizarea este dispusă în planul foiței. Pentru $D \leqslant 45$ Å, spectrele obținute

la temperatura camerei indică o lărgire a liniilor, care este atribuită comportării superparamagnetice.

În domeniul $5 \leqslant D \leqslant 15$ Å se observă o descreştere a cîmpului intern faţă de valoarea fierului masiv cu aproximativ (4 ± 1) % şi de asemenea o descreştere a temperaturii Curie cu micşorarea grosimii probelor. Aceste rezultate sînt în concordanţă cu lucrările teoretice ale lui Valenta [17]—[19] şi Corciovei [20].

În încheierea acestui capitol menţionăm că este de aşteptat ca în viitor spectroscopia Mössbauer să devină un instrument de rutină de analiză nedistructivă şi de cercetare a proprietăţilor metalelor şi aliajelor nu numai în laboratoarele de cercetare din domeniul fizicii, ci şi în cele metalurgice. În plus, prin dezvoltarea tehnicii Mössbauer de împrăştiere va fi posibilă studierea în detaliu a proceselor de coroziune ale metalelor.

BIBLIOGRAFIE

1. P. M. Gielen, R. Kaplow, Acta Met., 15, 49 (1967).
2. T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita, Y. Maeda, J. Phys. Soc. Japan, 24, 60 (1968).
3. H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono, Y. Inokuti, J. Phys. Soc. Japan, 25, 88 (1968).
4. J. M. Genin, P. A. Flinn, Trans. AIME, 242, 1419 (1968).
5. B. W. Christ, P. M. Gilles, *Mössbauer Effect Methodology*, vol. 3, New York, Plenum Press, 1967.
6. M. Ron, H. Shechter, S. Niedzwiedz, J. Appl., Phys., 39, 265 (1968).
7. M. B. Stearns, Phys. Rev., 129, 3, 1136 (1963).
8. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, J. A. Seitchik, H. J. Williams R. C. Shearwood, Phys. Lett., 18, 2, 89 (1965).
9. M. Rubinstein, G. H. Stauss, M. B. Stearns, J. Appl. Phys., 37, *3*, 1334 (1966).
10. M. B. Stearns, Phys. Rev., 147, *2*, 439 (1966).
11. T. E. Crashow, C. E. Johnson, M. S. Ridont, G. A. Murray, Phys. Lett., 21, *5*, 481 (1966).
12. J. J. Budnick, S. Skalinski, T. J. Burch, J. H. Wernick, J. Appl. Phys., 38, *3*, 1137 (1967).
13. V. V. Skliarevskii, G. V. Siminov, A. N. Artemiev, R. M. Mirzababeev, B. Sestak, S. Kadeckova, Pis. JETP, 11, *11*, 531 (1970).
14. D. Barb, M. Morariu, L. Diamandescu, I. Bibicu, (lucrare nepublicată).
15. C. E. Violet, E. L. Lee, *Mössbauer Effect Methodology*, vol. 2, New York, Plenum Press, 1966, p. 171.
16. C. A. Neugebauer, în *Conf. on Single Crystal Films*, N. Francombe, H. Sato, Eds., 1963.
17. L. Valenta, Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Fiz.), 21, 879(1957).
18. L. Valenta, Czech. J. Phys., 7, 127 (1957).
19. L. Valenta, Czech. J. Phys., 7, 133 (1957).
20. A. Corciovei, I.E.E.E. Trans. of. Magnetism, 4, 6 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 9

APLICAȚIILE EFECTULUI MÖSSBAUER ÎN CHIMIE

Datorită informaţiilor conţinute în parametrii de structură hiperfină (deplasarea izomerică, despicarea cuadrupolară şi despicarea magnetică), efectul Mössbauer şi-a găsit largi aplicaţii în chimie. După cum am văzut în capitolul IV, deplasarea izomerică este o măsură a densităţii de sarcină a electronilor *s* la nucleu şi poate deci să furnizeze informaţii despre natura legăturii chimice. Despicarea cuadrupolară depinde de gradientul cîmpului electric la nucleu produs de ceilalţi ioni ai reţelei, fiind intim legată de proprietăţile de simetrie ale reţelei şi putînd furniza informaţii cu privire la structura moleculelor chimice. Despicarea hiperfină magnetică ne poate furniza, la rîndul ei, informaţii cu privire la proprietăţile magnetice ale reţelelor ordonate magnetic sau ale ionilor paramagnetici.

Alături de celelalte tipuri cunoscute de spectroscopie (spectroscopia în domeniul vizibil, infraroşu, ultraviolet, rezonanţa magnetică nucleară, rezonanţa paramagnetică electronică) şi de tehnicile de difracţie, tehnica efectului Mössbauer poate fi utilizată cu succes la elucidarea unor probleme privind structura şi legăturile chimice ale unor compuşi, evident dacă unul sau mai multe elemente din structura lor posedă un nucleu Mössbauer adecvat.

Efectul Mössbauer şi-a găsit aplicaţii extrem de numeroase în chimie. Menţionăm astfel aplicaţiile în chimia coordinativă, cercetarea compuşilor organo-metalici pe bază de fier şi de staniu, în probleme de cinetică chimică, radiochimie, fizico-chimia polimerilor, cercetarea proprietăţilor silicaţilor etc. Majoritatea elementelor pentru care s-a observat efectul Mössbauer sînt elemente de tranziţie, membre ale seriilor *nd* ($n = 3,4$ sau 5) şi *nf* ($n = 4$ şi 5). Unele dintre aceste elemente posedă izotopi foarte convenabili pentru detectarea interacţiunilor hiperfine nucleare, pe care se bazează toate aplicaţiile efectului Mössbauer în chimie (cea mai largă răspîndire o au izotopii ^{57}Fe şi ^{119}Sn). Aplicaţiile efectului Mössbauer în chimia compuşilor organo-metalici se bazează pe faptul că fierul şi staniul stau la baza a numeroşi compuşi organo-metalici, experienţele Mössbauer cu radiaţia de 14,4 keV a ^{57}Fe şi cea de 23,8 keV a ^{119}Sn fiind relativ simplu de executat. În cele ce urmează vom trece în revistă cu titlu de exemplu unele aplicaţii ale efectului Mössbauer în chimie. Celor interesaţi mai mult în acest domeniu le recomandăm excelenta lucrare editată de Goldanski şi Herber [1]. De asemenea recomandăm a se consulta o serie de lucrări de sinteză ca lucrările lui Danon [2]—[4], Herber [5] şi lucrările simpozionului „Efectul Mössbauer şi aplicaţiile sale în chimie" (1966) [6].

Scanned with OKEN Scanner

9.1. APLICAŢIILE EFECTULUI MÖSSBAUER ÎN CHIMIA COORDINATIVĂ

Chimia coordinativă se ocupă cu studiul numărului şi aranjamentelor liganzilor într-un compus complex şi cu stabilirea naturii legăturii chimice în complex (determinarea stării de valenţă a ionului central, structura sa electronică etc.). Reamintim că un astfel de compus complex conţine un ion central M legat cu cîţiva liganzi, ionul central M fiind în cele mai multe cazuri un ion al unui metal de tranziţie.

Ca şi în cazul celorlalte metode spectroscopice şi spectrometria Mössbauer poate fi utilizată în două moduri : a) făcînd uz de reguli de selecţie şi de consideraţii de simetrie şi b) făcînd o analiză detaliată a structurii electronice a moleculei. Regulile de selecţie fundamentale conduc la domenii distincte ale valorilor deplasării izomerice pentru stările de oxidare diferite ale unui element, făcînd posibilă clasificarea compuşilor complexi ai unui element în funcţie de starea de oxidare a unui ion central. În figura 9.1 sînt indicate, spre exemplificare, datele obţinute pentru o serie de compuşi ai ^{57}Fe, ^{99}Ru, ^{189}Os şi ^{193}Ir [7].

Consideraţiile de simetrie în spectroscopia Mössbauer sînt legate de despicarea cuadrupolară care poate apărea în cazul nucleelor deformate. Din considerente de simetrie se poate determina dacă geometria moleculară în jurul unui element este distorsionată sau nu faţă de simetria octaedrică. Mai mult, valoarea despicării cuadrupolare este sensibilă la simetria distribuţiei electronice în jurul nucleului. Astfel, în cazul fierului, domeniul de valori al despicărilor cuadrupolare este distinct pentru diferite configuraţii de spin ale unei stări de oxidare date. Pe această bază este adesea posibil să se decidă dacă într-un compus complex avem de-a face cu o configuraţie de spin mare sau cu una de spin mic.

Utilizarea spectroscopiei Mössbauer pentru a obţine informaţii asupra structurii electronice ale moleculelor necesită un model teoretic pentru a interpreta rezultatele. În acest scop se foloseşte teoria cîmpului de liganzi şi teoria orbitalilor moleculari sau metoda hamiltonianului de spin, metode utilizate des în tehnica RES [8].

Efectul Mössbauer şi-a găsit utilitatea în studiul izomerilor. Reamintim că izomerii sînt compuşi complexi cu aceeaşi compoziţie stoechiometrică, dar cu aranjări diferite ale liganzilor. Cazul cel mai frecvent de izomerism este izomerismul *cis-trans*. În figura 9.2 este ilustrat ca exemplu izomerismul *cis-trans* pentru structurile octaedrice ale $Ir(NH_3)_4Cl_2$. După cum se vede din figură, aranjările diferite ale liganzilor în cele două cazuri vor induce valori diferite ale gradientului de cîmp electric la ionul central : în cazul *trans* există o simetrie axială (D_{4h}), care este absentă în cazul *cis* (C_{2v}). Ţinînd cont de această dispunere, pe baza formulei (4.81) rezultă că, întrucît $\theta = 0$, pentru cazul *trans* şi $\theta = \frac{\pi}{2}$ pentru cazul *cis*, se vor obţine valori diferite pentru componenta V_{zz}, ceea ce conduce la un raport al despicărilor cuadrupolare $\Delta E_Q(trans)/\Delta E_Q(cis) = 2 : 1$. Benett şi Fitzsimmons [9] au găsit pentru compusul

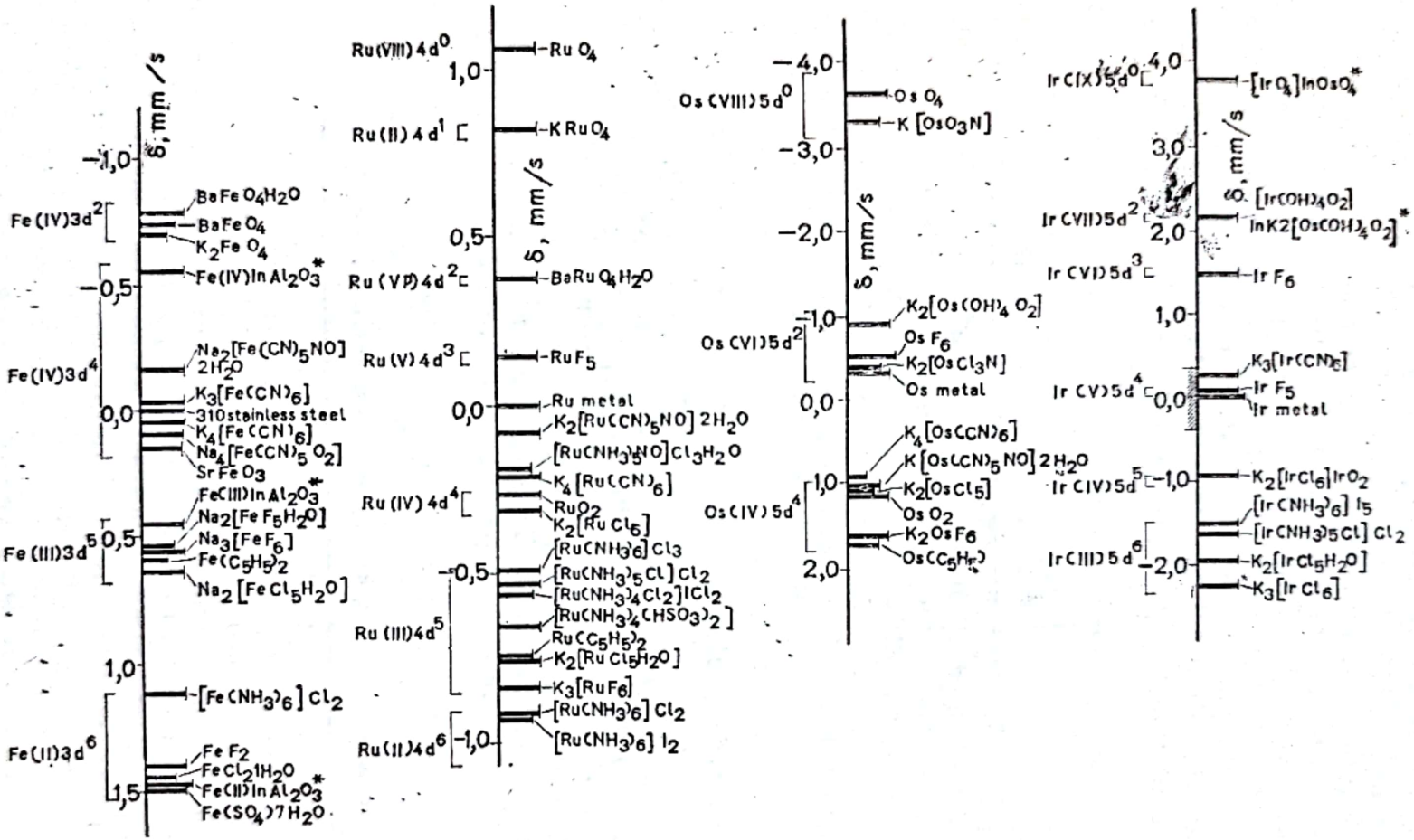


Fig. 9.1. — Deplasări izomerice pentru ^{57}Fe, ^{99}Ru, ^{189}Os și ^{193}Ir obținute pentru compuși ai acestor elemente în diferite stări de oxidare [7].

Scanned with OKEN Scanner

$Fe(CN)_2 \cdot (CNCH_3)_4$ o despicare de $(0{,}24 \pm 0{,}04)$ mm/s pentru forma *cis* şi, respectiv, $(0{,}44 \pm 0{,}04)$ mm/s pentru forma *trans*, în concordanţă cu valoarea de mai sus a raportului.

Un exemplu interesant îl prezintă izomeria ligandului CN^- care apare într-o serie de compuşi, ca, de exemplu, aşa-numitul albastru de Prusia sau albastrul lui Turnbull, care sînt de fapt hexacianuri fericeferoase, cu un fier legat de azotul cianului şi cu celălalt de carbon. În legătură cu aceşti compuşi nu se cunoştea cu siguranţă care sînt configuraţiile electronice ale celor două tipuri de fier care apar adică dacă este vorba de configuraţiile $Fe^{III}(Fe^{II}(CN)_6)$ sau $Fe^{II}(Fe^{III}(CN)_6)$ şi dacă

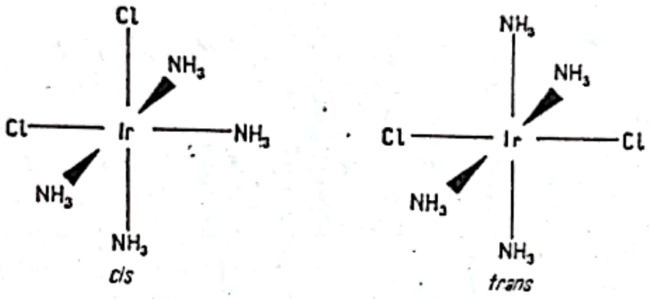


Fig. 9.2. — Izomerii *cis* şi *trans* pentru structurile octaedrice ale $Ir(NH_3)_4Cl_2$.

albastrul de Prusia şi albastrul lui Turnbull sînt compuşi diferiţi sau nu. Ito, Suenaga şi Ono [10] au făcut măsurători asupra acestor două substanţe în domeniul 1,6—300 K. La temperatura cea mai joasă, spectrele sînt bine rezolvate şi prezintă o superpoziţie de nivele hiperfine despicate şi o singură linie, centrală, mai intensă, pentru toţi compuşii. În tabela 9.1 sînt date valorile parametrilor δ, $s_1 - s_2$ şi H_{ef} pentru albastrul de Prusia şi albastrul de Turnbull, iar în tabela 9.2 valorile tipice ale parametrilor δ, ΔE_Q şi H_{ef} pentru diferitele stări de sarcină electrică ale fierului.

Tabelul 9.1

Valorile parametrilor δ, $S_1 - S_2$ şi H_{ef} pentru albastrul de Prusia şi albastrul de Turnbull* [10]

Parametrul	Albastrul de Prusia				Albastrul de Turnbull	
	solubil		insolubil			
	Fe^{3+}	Fe^{II}	Fe^{3+}	Fe^{II}	Fe^{3+}	Fe^{II}
δ	$0{,}84 \pm 0{,}05$	$0{,}33 \pm 0{,}05$	$0{,}84 \pm 0{,}05$	$0{,}31 \pm 0{,}05$	$0{,}83 \pm 0{,}05$	$0{,}27 \pm 0{,}05$
$S_1 - S_2$	$0{,}37 \pm 0{,}15$	0	$0{,}48 \pm 0{,}15$	0	$0{,}52 \pm 0{,}15$	0
H_{ef}	536 ± 20	0 ± 10	541 ± 20		543 ± 20	0 ± 10

* δ este luat faţă de nitroprusiatul de sodiu în mm/s; $S_1 - S_2 = \frac{1}{2} e^2 qQ(3\cos^2\theta - 1)$.

Tabela 9.2

Valorile tipice ale parametrilor δ, Δ E_Q și H_{ef} pentru diferite stări de sarcină ale fierului* [4]

Parametrul	Fe^{3+} (ionic)	Fe^{2+} (ionic)	Fe^{III} (CN)	Fe^{II} (CN)
δ	~0,7	~1,6	0	~0
ΔE_Q	~0,5	1,0—3,4	⩽1,0	~0
H_{ef}	500~600	0~300	170~270	0

* δ este luat față de nitroprusiatul de sodiu în mm/s, ΔE_Q în mm/s și H_{ef} în kOe.

Interpretarea tabelelor 9.1 și 9.2 arată clar că, în cei trei complecși consideraţi, Fe^{3+} este într-o stare de spin mare, pe cînd Fe^{2+} într-o stare de spin mic, după cum este de așteptat în cazul în care Fe^{3+} este legat de azot, iar Fe^{2+} de carbon. Întrucît spectrul albastrului de Prusia solubil, al celui insolubil și al albastrului de Turnbull dau aproape aceleași valori pentru interacțiunile hiperfine, se poate trage concluzia că structura electronică a acestor compuși este aceeași din punctul de vedere al spectrului Mössbauer.

Mai menționăm și alte cazuri mai recente în care utilizarea efectului Mössbauer a adus informații cu privire la stabilirea naturii legăturii chimice. Astfel Gutterman [11] a arătat că valorile foarte apropiate ale deplasării izomerice pentru $Fe^{III}(CN)_5N_3$ și $Fe^{III}(CN)^5 \cdot NCS$ sugerează în ultima moleculă o legătură izocianică, în concordanță cu datele din infraroșu ale acestor complecși. Potzel și colab. [12] au observat că ordinea

$$Ru^{III}F_6^{3-} < |Fe^{III}(NCS)_6|^{3-} \approx |Ru^{III}(NH_3)_6|^{3+}$$

pentru deplasarea izomerică a ^{99}Ru în acești complecși corespunde la ordinul liganzilor în seriile spectrochimice dacă grupul tiocian este legat prin azot de atomul de ruteniu, după cum rezultă de asemenea din datele de infraroșu. Bartunik și colab. [13], comparînd despicarea cuadrupolară și deplasarea izomerică pentru o serie de complecși de Au (I) și Au (III), au pus în evidență că în tiocianatul de Au (III) sulful este legat de ionul metalic.

Efectul Mössbauer este utilizat pe scară largă în prezent pentru obținerea de date privind structura electronică a moleculelor. În acest scop se face uz în special de teoria cîmpului de liganzi și de teoria orbitalilor moleculari, teorii foarte obișnuite astăzi în lumea chimiștilor. Întrucît despre unele aspecte ale teoriei cîmpului de liganzi am discutat în capitolul IV în legătură cu originea gradientului de cîmp electric la nucleu, aici ne vom opri puțin asupra utilizării orbitalilor moleculari pentru interpretarea parametrilor spectrelor Mössbauer.

Scanned with OKEN Scanner

Orbitalii moleculari pentru un complex metal-ligand au forma generală

$$\psi(OM) = C_M\Phi(M) + C_L\Phi(L),$$

unde $\Phi(M)$ sînt orbitalii de valenţă metalici, iar $\Phi(L)$ orbitalii ligandului Pentru metalele din prima serie de tranziţie, orbitalii $\Phi(M)$ sînt $3d$, $4s$ şi $4p$, iar $\Phi(L)$ sînt combinaţiile orbitalilor ligandului, care posedă o simetrie adecvată pentru a se combina cu orbitalul metalului [14].

Pentru exemplificare vom reda în figura 9.3 schema nivelelor orbitalilor moleculari pentru complexul nitroprusiat.

Ligandul nitrosil dă cea mai mare contribuţie la cîmpul de ligand, datorită a două legături π puternice care implică orbitalii metalici degeneraţi d_{xz}, d_{yz} şi doi orbitali neocupaţi $2p\pi^*$ ai grupării NO. Orbitalul d_{xy} nu este un orbital de legătură şi distorsiunea în această moleculă provine din delocalizarea a două perechi de electroni de la orbitalii d_{xz}, d_{yz} spre NO (efect de retrodonare). Abaterea principală de la simetria cubică a configuraţiei electronice a ionului central în acest complex îşi are originea în această asimetrie a legăturii. În cadrul teoriei OM, distorsiunile

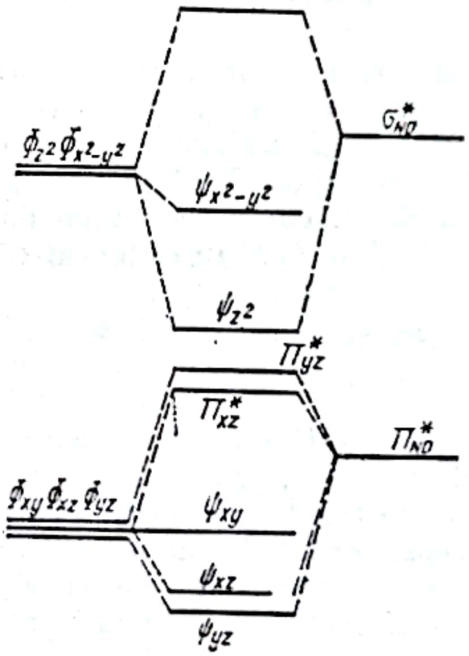


Fig. 9.3. — Diagrama nivelelor energetice pentru ionul nitroprusiat.

funcţiilor de undă electronice sau efectele de polarizare sînt neglijate iar asimetria legăturii poate fi caracterizată prin diferenţa

$$\Delta n = n_{xy} - n_{xz,\,yz},$$

unde n_{xy} şi $n_{xz,\,yz}$ sînt populaţiile totale $O.M.$ ale orbitalului d_{xy} şi ale orbitalilor degeneraţi d_{xz}, d_{yz}. De aceea, în cadrul teoriei $O.M.$, gradientul

de cîmp electric într-un astfel de complex ca $Fe^{II}(CN)_5.NO^{2-}$ este dat, ținînd cont de schema nivelelor din figura 9.3, de relația

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q(4/7) < r^{-3} > (n_{xy} - n_{xy,yz}).$$

Făcînd înlocuirile numerice necesare și înlocuind ΔE_Q cu valoarea determinată experimental, se găsește pentru Δn valoarea [16]

$$\Delta n = (n_{xy} - n_{xz,yz}) = 0{,}3.$$

Rezultatul confirmă delocalizarea puternică a electronilor d_{xz}, d_{yz} ai fierului, scoțînd în evidență importanța retrodonării în determinarea nivelelor energetice ale moleculelor de acest tip.

9.2. APLICAȚIILE EFECTULUI MÖSSBAUER LA STUDIUL COMPUȘILOR ORGANO-METALICI

Cercetările de efect Mössbauer pot furniza informații prețioase cu privire la legăturile și la arhitectura compușilor organo-metalici. După cum se știe, compușii organo-metalici, adică aceia care posedă una sau mai multe legături metal-carbon, se prezintă sub un număr impresionant de mare. Pentru elucidarea structurii compușilor organo-metalici, pe lîngă alte metode se folosește efectul Mössbauer, datorită faptului că numeroși compuși organo-metalici au la bază atomi de Fe și Sn. În cele ce urmează vom da cîteva exemple în care vom ilustra cum se pot obține din date Mössbauer informații privind structura sau legăturile compușilor organo-metalici.

Un interes deosebit îl prezintă cercetarea schimbărilor posibile ale conformațiilor compușilor organo-metalici cînd aceștia sînt supuși unor schimbări ale vecinătății. Necesitatea unor astfel de cercetări apare datorită faptului că majoritatea informațiilor structurale certe provin din date de difracție X pe probe monocristaline, pe cînd un mare număr de date structurale pe astfel de molecule sînt furnizate de măsurători spectroscopice moleculare efectuate pe soluții (de exemplu măsurătorile de infraroșu și rezonantă magnetică nucleară). Deoarece experiențele Mössbauer pot fi efectuate atît pe solide, cît și pe soluții devenite solide prin înghețare, această metodă constituie o punte între măsurătorile de difracție și cele spectroscopice și poate, în unele cazuri să rezolve diferențele aparente în ceea ce privește informațiile structurale obținute prin aceste metode.

Un exemplu de acest gen de aplicare al efectului Mössbauer îl constuie studiul efectuat de Herber și Goscinny [17] asupra compusului $[(\pi C_5H_5)Fe(CO)_2]_2SnCl_2$. Datele de difracție X ale lui O'Connor și Corey

[18] au arătat că lungimea legăturii Sn—Fe de 2,492 Å este mai scurtă decît lungimea oricărei legături Sn — metal de tranziţie comunicate anterior şi că lungimea legăturii Sn—Cl de 2,43 Å este în mod corespunzător mai lungă. Efectul Mössbauer s-a folosit pentru a răspunde la întrebarea dacă aceste valori anormale se datoresc forţelor de interacţiune dintre moleculele care alcătuiesc solidul sau ele sînt de fapt consecinţe ale interacţiunilor de legătură în acest compus. De aceea s-au ridicat spectre Mössbauer pentru o serie de probe solide şi soluţii ale acestor probe la temperatura azotului lichid. Rezultatele obţinute au fost interpretate în sensul că lungimile anormale ale legăturilor (şi ale unghiurilor definite de legături) sînt rezultatul unor interacţiuni specifice de legătură între atomii metalici şi liganzii lor şi nu se datoresc forţelor de interacţiune dintre moleculele care alcătuiesc solidul.

Studii analoge au fost efectuate pentru compuşii

$$(n\text{-}C_4H_9)_2\,Sn\,(SCN)_2\,[19],\quad [(C_4H_9)_3\,Sn]_2\,SO_4[20]\quad \text{etc.}$$

Alte informaţii structurale pot fi deduse din dependenţa de temperatură a fracţiunii Mössbauer fără recul. Astfel, pentru compuşii $[(C_4H_9)_3Sn]_2SO_4$, $(C_4H_9)_3Sn(C_2H_3O_2)$, $(C_4H_9)_3SnF$ şi $(C_4H_9)_2SnF_2$ s-a găsit că valorile derivatelor $d\ \ln A/dT$ (unde A este aria definită de curba de rezonanţă) se găsesc în raportul 1 : 0,918 : 0,576 : 0,302 [20]. Rezultatul pentru primul compus vine în sprijinul ipotezei unei structuri binucleare monomere, spre deosebire de cazul unei structuri polimere sugerate pentru compusul analog cu metil în loc de butil [21]. Un studiu similar s-a efectuat în lucrarea [22].

Prin studierea efectului Goldanski-Karyagin se pot obţine de asemenea informaţii structurale. Referindu-ne tot la compuşii amintiţi mai sus, menţionăm că s-a comparat asimetria intensităţii compusului $[(C_4H_9)_3Sn]_2SO_4$ cu cea observată pentru $(C_4H_9)_3SnF$, $((C_4H_9)_2SnF_2$ şi $(C_4H_9)_3Sn(C_2H_3O_2)$ [20]. Din rezultatele obţinute s-a observat că nu există o asimetrie a intensităţii dependentă de temperatură în cazul compusului sulfat sau acetat, în concordanţă cu structura propusă mai sus şi în dezacord cu structura polimerică postulată, în care atomul metalic ar avea o simetrie C_{3v} şi deci ar exista o anizotropie a amplitudinii pătratice medii a vibraţiei. Cercetări analoge s-au efectuat pentru compuşii $(CH_3)_2SnF_2$ [23] $(CH_3)_2SnF$ [24], $(CH_3)_3SnC$ [25] etc.

Sistematizarea datelor cu privire la efectul Mössbauer în ^{119}Sn făcută de Goldanski [26], a scos în evidenţă că deplasările izomerice observate pentru tetrahalogenurile de staniu, SnX_4 (X = Cl, Br, I), pot fi corelate cu electronegativitatea ligandului X. Mai recent [27], o astfel de corelare a fost extinsă la compuşii de tipul SnX_nY_{6-n} ($n = 0, 2, 4$; X, Y = F, Cl, Br, I), [28], [29] folosind electronegativităţile definite de Pauling şi Mulliken şi s-a arătat că astfel de corelări conduc la dependenţe

liniare. În figura 9.4 este indicată corelarea deplasare izomerică-electronegativitate (de tip Mulliken) pentru compușii de tipul $(CH_3)_3SnX$.

Făcînd uz de calibrarea indicată în figura 9.4 pentru liganzi monoatomici pentru care se cunoaște destul de bine parametrul de electronegativitate, se poate utiliza valoarea deplasării izomerice observate la liganzii

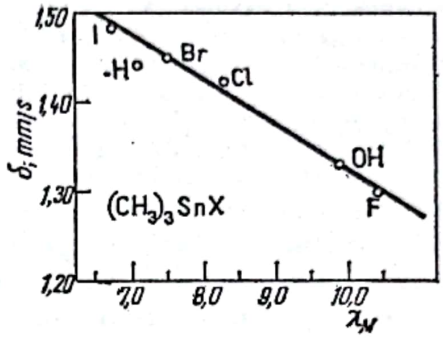


Fig. 9.4. — Corelarea deplasare izomerică-electronegativitate (Mulliken χ_M) pentru compușii de tipul $(CH_3)_3SnX$.

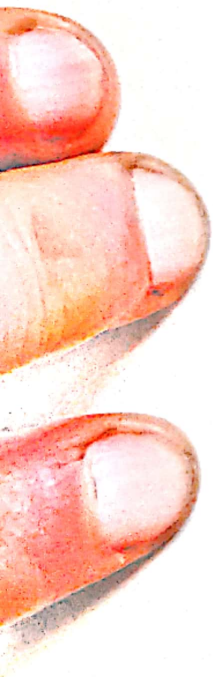
poliatomici dispuși în legături analoge pentru a estima o electronegativitate de grup pentru astfel de liganzi. Ca exemple se pot da lucrările [22] și [30].

BIBLIOGRAFIE

1. V. I. Goldanski, R. H. Herber, *Eds. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, New York, Academic Press, 1968.
2. J. Danon, *Lectures on the Mossbauer Effect* New York, Gordon and Beach, 1968.
3. J. Danon, în *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry*, H. A. O. Hill and P. Day Eds., Londra, Interscience Publishers, 1969.
4. J. Danon, în *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Leopold May ed., New York—London, Plenum Press, 1971.
5. R. H. Herber, în *An Introduction to Mossbauer Spectroscopy*, Leopold May ed., New York—Londra, Plenum Press, 1971.
6. R. H. Herber-Chairman, *The Mössbauer Effect and its Application in Chemistry*, A symposium organized by C. N. Seidel for Nuclear Science and Engineering Corp., Pittsburgh, New York, N.Y., September 12, 1966.
7. G. Kaindl, D. Kucheida, W. Potzel, F. E. Wagner, U. Zahn, R. L. Mössbauer, *International Conference on Hyperfine Radiations Detected by Nuclear Radiations*, Jerusalem, Rehovot, 1970, p. 100.
8. I. Ursu, *Rezonanța electronică de spin*, București, Edit. Academiei, 1965.
9. R. R. Benett, B. W. Fitzsimmons, J. Chem. Soc., A 525 (1967).
10. A. Ito, M. Suenaga, K. Ono, J. Chem. Phys., **48**, 3597 (1968).
11. D. Gutterman, Thesis, University of Columbia, 1970.
12. W. Potzel, F. E. Wagner, V. Zahn, R. L. Mössbauer, J. Danon, Z. Physik, **240**, 306 (1970).
13. H. D. Bartunik, W. Potzel, R. L. Mossbauer, G. Kaindl, Z. Physik, 240, 1 (1970).
14. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, 1962.
15. P. T. Manahoran, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3340 (1965).
16. J. Danon, *Panel on Application of Mossbauer Effect*, Viena, 1971.

Scanned with OKEN Scanner

17. L. H. Herber, Y. Goscinny, Inorg. Chem., **7**, 1293 (1967).
18. J. E. O'Connor, E. R. Corey, Inorg. Chem., **6**, 968 (1967).
19. B. Gassenheimer, R. H. Herber, Inorg. Chem., **8**, 1120 (1969).
20. C. H. Stapfer, K. L. Leung, R. J. Herber, Inorg. Chem., **9**, 970 (1970).
21. B. F. E. Ford, B. V. Liengme, J. Sams, J. Organometall Chem., **19**, 53 (1969).
22. H. S. Cheng, R. H. Herber, Inorg. Chem., **9**, 1686 (1970).
23. R. H. Herber, S. Chandra, J. Chem. Phys., **52**, 6045 (1970).
24. R. H. Herber, S. Chandra, J. Chem. Phys., **54**, 1847 (1971).
25. R. H. Herber, S. Chandra, Y. Hazony, J. Chem. Phys., **53**, 3330 (1970).
26. V. I. Goldanski, At. Energ. Rev., **4**, 3 (1963).
27. R. H. Herber, *Panel on Application of the Mossbauer Effect*, Viena, 1971.
28. R. H. Herber, H. S. Cheng, Inorg. Chem., **8**, 2145 (1969).
29. C. Clausen, M. L. Good, Inorg. Chem., **9**, 817 (1970).
30. M. O'Rourke, C. Curran, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1501 (1970).



Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 10

APLICAȚIILE EFECTULUI MÖSSBAUER ÎN BIOFIZICĂ

10.1. INTRODUCERE

După cum se știe, fierul este un component important în numeroase molecule biologice. Acestea sînt de obicei structuri proteinice mari, cu o masă moleculară între 10^4 și 10^6 sau chiar mai mare, care conțin unul sau mai mulți atomi metalici servind drept centre ale activității lor, fierul jucînd de obicei rolul de metal activ. Alături de metodele convenționale chimice, în ultimii ani s-au extins tot mai mult metodele fizice în cercetările biologice și biochimice destinate înțelegerii mai profunde a structurii centrelor active și funcțiunilor lor biologice. Amintim astfel metodele spectroscopiei optice, rezonanței magnetice nucleare și rezonanței electronice de spin.

Faptul că ^{57}Fe prezintă proprietăți convenabile pentru observarea rezonanței nucleare gama a făcut ca substanțele biologic active să fie adecvate pentru a fi cercetate prin efect Mössbauer. Într-adevăr, în ultima decadă s-a impus tot mai mult tehnica efectului Mössbauer în biofizică, fapt atestat de cele peste o sută de articole apărute pînă în prezent. Amintim cîteva articole de sinteză scrise de May [1], Lang și Marshall [2], Lang [3] Frauenfelder, Gunsalus și Münck [4] și Johnson [5].

Funcțiunile biologice ale proteinelor pe bază de fier sînt foarte variate și includ transportul oxigenului (de exemplu hemoglobina), transportul de electroni (citocrome) și cataliza (putidaredoxina). Fierul joacă un rol crucial în activitatea acestor molecule. Astfel, în cazul hemoglobinei, O_2 se leagă reversibil cu un ligand accesibil al fierului, în citocrome fierul este oxidat și redus în mod repetat odată cu trecerea electronilor prin lanțul de enzime, iar în putidaredoxină el joacă rolul de catalizator al unei trepte în degradarea camforului.

Din cele de mai sus se vede că studierea proprietăților fierului în aceste molecule reprezintă un pas important pentru înțelegerea mecanismului funcțiunilor lor biologice. Se impune utilizarea efectului Mössbauer, întrucît parametrii spectrului Mössbauer sînt sensibili la legăturile fierului și pot furniza informații asupra structurii electronice și de ligand în jurul nucleului de fier. Desigur efectul Mössbauer este recomandabil să se utilizeze împreună cu celelalte tehnici amintite mai sus, iar aplicarea sa la probleme biologice necesită o cooperare strînsă între cercetători din discipline diverse (fizică, chimie și biologie).

Hemoglobina și derivatele sale au fost primele molecule biologice ale căror proprietăți magnetice au fost intens studiate. În acestea fierul

Scanned with OKEN Scanner

are o vecinătate fixă şi caracteristică, cunoscută ca o grupare heminică care reprezintă o moleculă plană de masă moleculară în jur de 600 cu un atom de fier în centrul său înconjurat de patru atomi de azot În figura 10.1 este reprezentată schematic structura hemoproteinei.

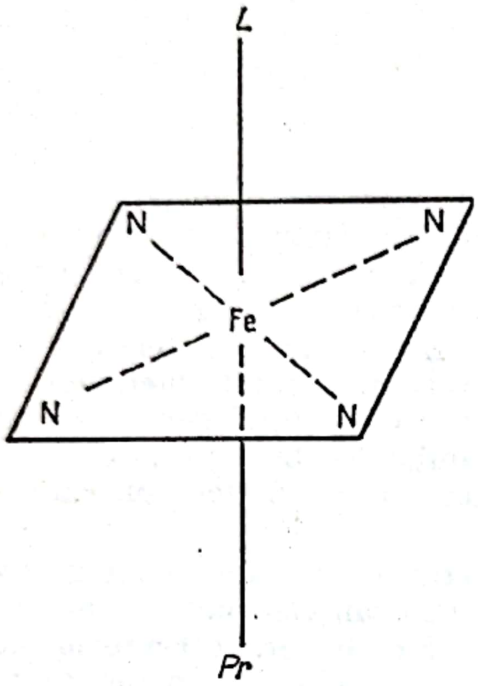


Fig. 10.1. —Structura hemoproteinei. *L* — ligand, *Pr* — proteină.

Ionul de fier este localizat în centrul inelului unei porfirine, definit printr-un pătrat. Colţurile pătratului sînt ocupate de inele pirolice substituite legate între ele prin punţi —CH =, formînd astfel inelul porfiric În figura 10.2 este redată structura mai detaliată a hemei.

În cazul hemoglobinei, proteina Pr este globina, legătura făcîndu-se cu lanţul imidazol al histidinei, iar a şasea legătură a fierului *L* este disponibilă de a fi ocupată de diverşi liganzi, ca O_2, CO, H_2O etc. Hemoglobina are funcţiunea fiziologică importantă de a transporta oxigenul în organismul animal. Ea formează cu oxigenul molecular o combinaţie slabă, uşor disociabilă oxihemoglobina, care ia naştere atunci cînd presiunea parţială a oxigenului este mare, de exemplu în plămîn, şi se disociază la presiune parţială mică în vasele sanguine, punînd oxigenul în libertate. Acesta difuzează apoi în ţesuturi, unde serveşte în reacţiile de oxidare.

Tot din clasa hemoproteinelor fac parte peroxidazele, care utilizează sau depun peroxidul de hidrogen, şi citocromele, care reprezintă enzime cu rol de agenţi de transfer electronic în metabolism. Activitatea biologică a citocromelor este asociată cu reducerea şi apoi cu oxidarea hemei, care se produce la trecerea unui electron spre lanţul enzimei.

A doua clasă mare de proteine pe bază de fier sînt cele la care fierul este legat cu sulf, care poate fi uşor înlăturat. Ca exemplu serveşte putidaredoxina, o enzimă care ajută cataliza unei trepte (metilenhidroxilarea) în degradarea camforului. Ea constă dintr-o componentă proteinică cu

o masă moleculară în jur de 12 000, două sulfuri care pot fi înlocuite cu acid și doi atomi de fier. Deși structura fier-sulf formează o mică parte din molecula totală, ea reprezintă un centru activ pentru rolul enzimatic și este centrul activității de oxidoreducere a moleculei. Enzime analoge

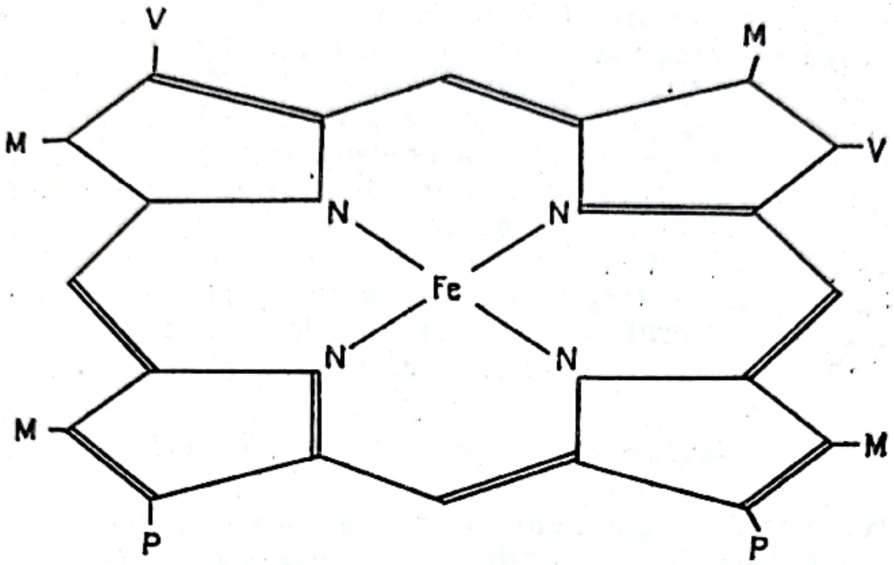


Fig. 10.2. — Structura hemei.
M = metil, *V* = vinil, *P* — acid proprionic.

se găsesc în animale, de exemplu adrenodoxina, și în plante, feredoxina. Feredoxinele sînt agenți de transfer de electroni și ele joacă, printre altele, un rol important în respirație, în fotosinteză și în fixarea azotului.

10.2. INTERACȚIUNI HIPERFINE ÎN SPECTRUL MÖSSBAUER AL MOLECULELOR BIOLOGICE

Informațiile obținute cu ajutorul efectului Mössbauer asupra ionilor paramagnetici sînt, într-un anumit mod, complementare cu cele obținute prin tehnica rezonanței electronice de spin. După cum se știe, tehnica RES este sensibilă la ionii elementelor de tranziție (de exemplu Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} etc.) sau radicali liberi care posedă spini neîmperecheați, pe cînd efectul Mössbauer este specific nucleelor care se dezintegrează la starea fundamentală prin emiterea de radiație gama de energie joasă. RES este foarte rar observată în practică în cazul ionilor cu un număr par de electroni (de exemplu Fe^{2+}), deoarece teorema Kramers nu se aplică și starea fundamentală este de obicei un singlet nemagnetic. Spre deosebire de RES, spectrul Mössbauer poate fi observat atît în cazul ionilor diamagnetici, cît și a celor paramagnetici, deoarece nu este o tehnică de rezonanță magnetică, ceea ce reprezintă un mare avantaj al tehnicii Mössbauer. În principiu, spectrul Mössbauer permite deter-

Scanned with OKEN Scanner

minarea stării chimice a ionului din măsurători de deplasare izomerică şi de despicare cuadrupolară atît în stări diamagnetice, cît şi paramagnetice. În practică, moleculele biologice posedînd legături covalente puternice, aceste cantităţi devin mai puţin sensibile faţă de starea chimică şi nu se poate distinge uşor între configuraţia Fe^{3+} de spin mare, Fe^{3+} de spin mic şi configuraţia Fe^{2+} de spin mic. De aceea este important să se înţeleagă spectrul magnetic hiperfin care poate fi observat la temperaturi scăzute. Pentru configuraţia de spin mic a Fe^{2+}, care este diamagnetic, nu există un spectru magnetic hiperfin, iar pentru Fe^{3+} spectrul este izotropic şi mare (~500 kOe la nucleu). De aceea aceste măsurători pot servi pentru a distinge între diferitele stări ale ionului de fier şi pot furniza informaţii suplimentare cu privire la starea electronică a ionilor respectivi.

Analiza spectrului trebuie să se facă ţinînd cont de cîmpul cristalin, determinînd cu ajutorul hamiltonianului de spin nivelele de energie ale ionului paramagnetic într-un cîmp $\boldsymbol{H}$ aplicat (vezi de exemplu [6]):

$$\mathcal{H} = g_x \mu_B H_x S_x + g_y \mu_B H_y S_y + g_z \mu_B H_z S_z + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M,$$

unde μ_B reprezintă magnetonul Bohr, S spinul electronic, x, y, z axele principale ale tensorului susceptibilităţii magnetice, $\mathcal{H}_Q$ termenul de interacţiune cuadrupolară dat de (4.46), iar $\mathcal{H}_M$ termenul de interacţiune magnetică hiperfină dat de (4.53). Acest din urmă termen se poate scrie sub forma

$$\mathcal{H}_M = P \sum_k \{\boldsymbol{l}_k \boldsymbol{I} + 3\,(\boldsymbol{r}_k \boldsymbol{s}_k)\,(\boldsymbol{r}_k \boldsymbol{I}) - (\boldsymbol{s}_k \boldsymbol{I}) - K(\boldsymbol{s}_k \boldsymbol{I})\} - g_N \mu_N \boldsymbol{I}\boldsymbol{H},$$

unde:

$$P = 2 g_N \mu_B \mu_N \langle r^{-3} \rangle_{ef}.$$

Aici μ_N este magnetonul nuclear, $\boldsymbol{l}_k$ momentul unghiular orbital al electronului k şi $\boldsymbol{s}_k$ spinul său, sumarea efectuîndu-se pentru toţi electronii neîmperecheaţi. Termenul care conţine K rezultă din interacţiunea de contact Fermi.

În cazul configuraţiei de spin feric mare, care este o stare orbitală S, este important numai termenul de contact Fermi. În cazul configuraţilor de spin feric mic şi spin feros mare, toţi termenii trebuie luaţi în considerare. Termenul dipolar nu trebuie neglijat nici chiar în sisteme cubice, întrucît el este zero din motive de simetrie numai în absenţa cuplajului spin-orbită. Cantitatea $\langle r^{-3} \rangle_{ef}$ este o valoare efectivă care trebuie să fie proporţională cu un parametru de ecranare analog cu factorul Sternheimer şi de asemenea cu factorul de covalenţă α^2 al electronului nepereche. Pentru o varietate de compuşi heminici cu configuraţie ferică de spin mare şi mic s-a găsit $P = -4{,}2$ mm/s (pentru $-^{57*}$Fe) şi $K = 0{,}35$, care conduc la rezultate bune în ceea ce priveşte fitarea

Scanned with OKEN Scanner

datelor experimentale. Este adesea convenabil să se exprime $\mathcal{H}_M$ în formalismul hamiltonianului de spin sub forma

$$\mathcal{H} = A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z - g_N \mu_N \boldsymbol{H},$$

unde A_x, A_y și A_z sînt componentele tensorului interacțiunii magnetice hiperfine, ultimul termen reprezentînd efectul direct al unui cîmp magnetic extern la nucleu.

10.3. EXEMPLE DE APLICAȚII ALE EFECTULUI MÖSSBAUER LA STUDIUL UNOR MOLECULE BIOLOGICE

Întrucît conținutul de fier în multe proteine este foarte mic, se poate obține o îmbunătățire a spectrului prin îmbogățirea proteinei în ^{57}Fe. În cazul în care sistemul biologic permite utilizarea soluțiilor îmbogățite în ^{57}Fe ca o parte a lichidului cu care organismul vine în contact, această metodă este de preferat, întrucît metabolismul fierului este normal. De exemplu, hemoglobina sîngelui unui cobai poate fi îmbogățită prin injectarea de citrat de fier care conține 80% ^{57}Fe în sistemul sanguin al animalului [2]. În bacterii, fierul poate fi îmbogățit adăugînd săruri cu fier îmbogățit în mediul de cultură.

Întrucît nucleele Mössbauer trebuie să se găsească într-un solid, substanțele biochimice pot fi studiate numai în stare solidă sau în soluții înghețate. În cazul biopolimerilor, uscarea lor pentru a-i aduce în stare solidă poate provoca modificări structurale importante. De aceea se preferă înghețarea sau liofilizarea probelor, dar uneori și aceste procedee pot provoca modificări ale activității biologice, conducînd de obicei la o pierdere a activității. Se impune examinarea cu atenție a efectului înghețării în cazul fiecărui biopolimer și stabilirea unor eventuale modificări structurale.

Spectrul Mössbauer al *hemoglobinei* (*Hb*) a fost cercetat de Gonser și Grant [7] în celulele sîngelui roșu și de către Lang și Marshall [2] în soluție, într-un domeniu larg de temperatură, între 4 și 195K. S-a obținut o deplasare izomerică δ cuprinsă între 0,115 și 0,119 cm/s și o despicare cuadrupolară ΔE_Q între 0,236 și 0,240 cm/s, valori apropiate cu cele găsite în cazul compusului feros cu electroni *d* neîmperecheați. Aceste rezultate sînt în concordanță cu măsurătorile de susceptibilitate magnetică, care indică o stare cu $S = 2$ [2].

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică ale *oxihemoglobinei* (HbO_2) indică $S = 0$, ceea ce elimină de la început o eventuală structură în care molecula O_2 este dispusă perpendicular pe planul heminic. Pe de altă parte, măsurătorile Mössbauer la 4,2 K au pus în evidență o despicare cuadrupolară mare, $\Delta E_Q = 2{,}2$ mm/s, și o deplasare izomerică de 0,2 mm/s, tipică pentru ionul feros de spin mic [8]. Spectrul sugerează prezența

Scanned with OKEN Scanner

unor legături covalente puternice şi asimetrice. Un model posibil care să ţină cont atît de valoarea gradientului de cîmp electric observat, cît şi de absenţa paramagnetismului pentru O_2 şi pentru fier este indicat în figura 10.3 [8].

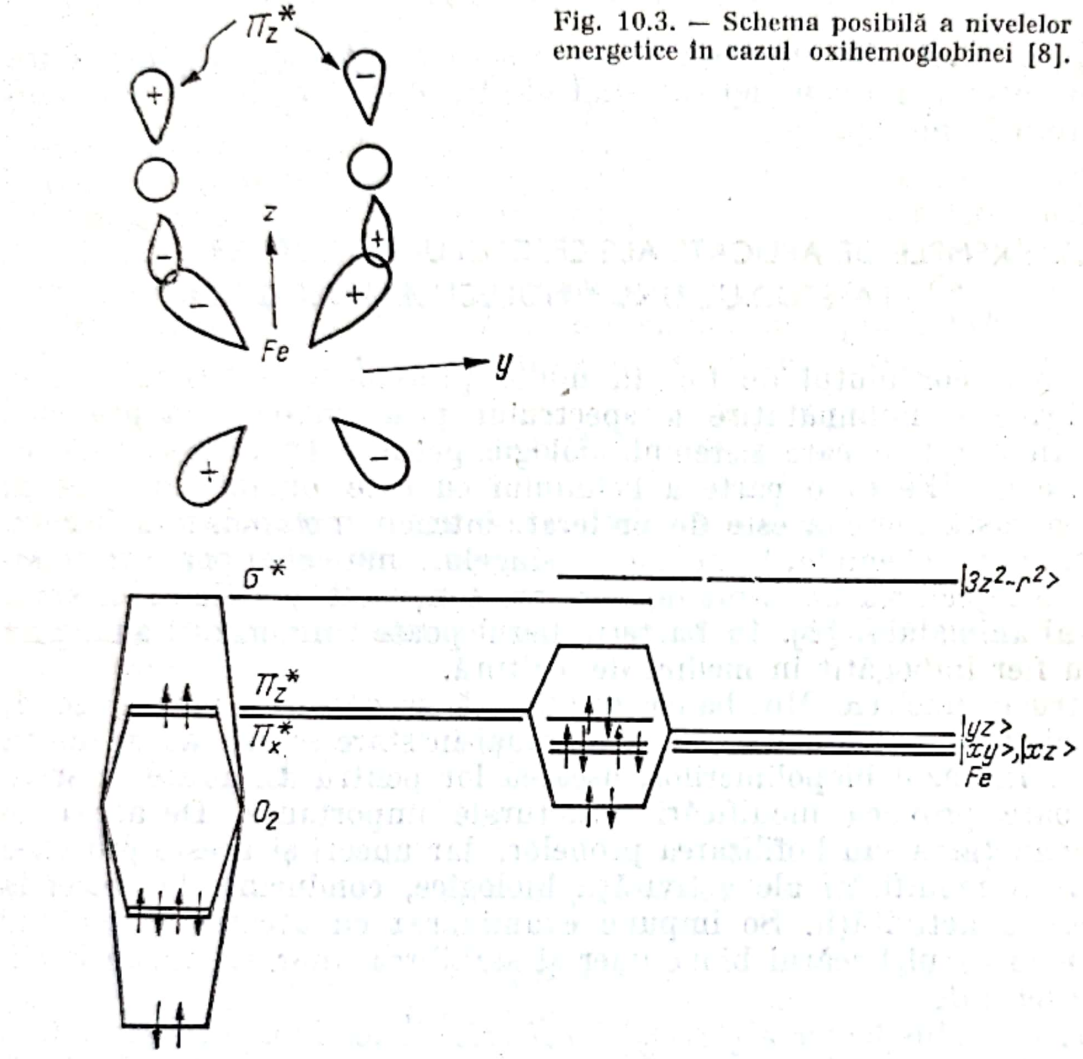


Fig. 10.3. — Schema posibilă a nivelelor energetice în cazul oxihemoglobinei [8].

În acest model se presupune că O_2 este situat într-un plan paralel cu planul heminic. Orbitalii de antilegătură π^* ai O_2 pot interacţiona cu fierul după cum se vede în figură, ridicînd degenerarea π^* responsabilă pentru paramagnetismul moleculei de oxigen, şi se formează un orbital de legătură $a\pi_z^* + b|yz>$ din orbitalii O_2 şi ai Fe fără a se afecta π_x^*. În acelaşi timp, numărul efectiv de electroni în d_{yz} se reduce de la 2 la $2b^2$. Dacă energiile lui π_z^* erau iniţial cam aceleaşi, b^2 poate avea valoarea în jur de 1/2. O astfel de valoare ar însemna că interacţiunea cuadrupolară a electronilor d ar fi caracteristică unei singure găuri în d_{yz}. Aceasta ar conduce la un gradient de cîmp electric negativ, cu o despicare cuadrupolară de acelaşi ordin de mărime ca şi în compuşii feroşi de spin mare,

adică de 3—4 mm/s, ceea ce dă în mod corect ordinul de mărime observat experimental. Menționăm că analiza spectrelor Mössbauer obținute la plasarea probei într-un cîmp magnetic [2] permite în cazul oxihemoglobinei să se deducă în mod corect semnul gradientului de cîmp electric, negativ, în concordanță cu modelul discutat aici.

În cazul complexului *HbNO*, Lang și Marshall [2] au interpretat spectrele Mössbauer în sensul unei amestecări puternice între orbitalii 3*d* ai ionului de fier și orbitalii de antilegătură π ai NO, sugerînd că distincția dintre Fe^{2+} și Fe^{3+} nu este clară. Molecula NO este dispusă într-un aranjament de simetrie joasă, nefiind nici perpendiculară nici paralelă cu planul heminic.

Complexul $HbCO_2$ are un spectru similar cu cel al Hb. Legarea CO_2 la Hb nu afectează configurația electronică a fierului în mod esențial, sugerînd că CO_2 nu este legat ca un ligand direct de fier [9], ci de o altă parte a moleculei.

Efectul Mössbauer a mai fost utilizat și pentru studiul altor molecule biologice, ca citocroma *c* [8], putidaredoxina [10] și altele. O excelentă sinteză privind proteinele pe bază de fier și sulf și aportul adus de spectroscopia Mössbauer în înțelegerea unor mecanisme privind funcțiunile acestor proteine este dată în lucrarea lui Frauenfelder, Gunsalus și Münck [4]. Aplicațiile în biofizică ale efectului Mössbauer nu se limitează doar la genul celor descrise mai sus. Amintim spre exemplificare o aplicație interesantă în domeniul biomecanicii prin care s-au putut determina oscilațiile timpanului din lărgirea spectrului Mössbauer obținut cu o sursă de Co fixată pe timpan [11].

Este necesar să reamintim în încheiere că spectroscopia Mössbauer furnizează informații utile privind proprietățile moleculelor biologice dacă este cuplată cu rezultate obținute prin utilizarea altor tehnici experimentale. În viitor este de așteptat să se studieze intens problema corelării parametrilor spectrali și spectrele Mössbauer ale compușilor biologic activi cu metabolismul în condiții normale și patologice.

BIBLIOGRAFIE

1. L. May, Advances in chemistry, **68**, 52, 1967.
2. G. Lang, W. Marshall, Proc. Phys. Soc., **87**, 3 (1966).
3. G. Lang, Quarterly Reviews Biophys., **3**, 1 (1970).
4. H. Frauenfelder, I. C. Gunsalus, E. Münck, *Panel on the applications of the Mössbauer effect*, Viena, IEEA, 1971.
5. C. E. Johnson, J. Appl. Phys., **42**, 1325 (1971).
6. I. Ursu, *Rezonanța electronică de spin*, București, Edit. Academiei, 1965, p. 112.
7. U. Gonser, R. W. Grant, *Mossbauer Effect Methodology*, vol. 1, New York, Plenum Press, 1965, p. 20.
8. G. Lang, *Panel on the application of the Mössbauer effect*, Viena, IEEA, 1971.
9. U. Gonser, R. W. Grant, J. Kregdze, J. Science, **143**, 680 (1964).
10. R. Cooke, J. C. M. Tsieris, P. G. Debrunner, R. Tsai, I. C, Gunsalus, H. Frauenfelder, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **59**, 1045 (1968).
11. P. Hillman, H. Schechter, M. Rubinstein, Rev. Modern. Phys., **36**, 360 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 11

ALTE APLICAȚII ALE EFECTULUI MÖSSBAUER ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

11.1. ALTE APLICAȚII ALE EFECTULUI MÖSSBAUER

În afară de aplicațiile descrise în capitolele precedente ale efectului Mössbauer în fizica nucleară, fizica solidului, metalurgie, chimie, biofizică, studii care se bazează în special pe interacțiunile hiperfine în solide, datorită faptului că energia radiației gama este foarte precis definită și datorită rezoluției energetice deosebite (o parte la 10^{13} pentru ^{57}Fe și o parte la 10^{17} pentru ^{107}Ag), efectul Mössbauer și-a găsit și alte utilizări, ca, de exemplu, în probleme de fizică generală și științe tehnice. Astfel, el a permis verificarea unor consecințe ale teoriei relativității, cum ar fi deplasarea gravitațională spre roșu, driftul eteric etc.

O experiență pentru verificarea deplasării gravitaționale spre roșu a fost efectuată de Pound și Rebka în 1960 [1]. Ei au folosit o sursă de ^{57}Co de 0,4 curie în fier metalic și un absorbant de ^{57}Fe separat de sursă printr-o distanță verticală de 22 m. Deoarece energiile cuantelor gama emise sînt sensibile la temperatură, sursa și absorbantul au fost menținute la aceeași temperatură în timpul experienței.

Efectul modificării intrinsece a frecvenței între sursă și absorbant a fost eliminat prin interschimbarea lor de mai multe ori în timpul experimentului. Acest lucru a fost extrem de necesar, întrucît deplasările intrinsece de frecvență s-au dovedit a fi destul de mari în comparație cu deplasarea gravitațională. Măsurătorile finale au condus la valoarea $\delta\nu/\nu = gh/c^2 = 2{,}5.10^{-15}$, cu o precizie statistică de $\sim 5\%$, în concordanță cu prezicerile teoriei relativității (h reprezentînd aici distanța verticală, iar g accelerația gravitației).

S-au efectuat de asemenea experiențe în care diferența de energie potențială între o sursă și un absorbant este produsă prin montarea acestora la centrul respectiv la periferia unui disc în rotație. Hay și colab. [2] au folosit un disc rotitor cu o rază de 10 cm, avînd turația $n = 600$ rot/s, producîndu-se o accelerație de 10 g la periferia sa. S-au putut astfel detecta cu mare precizie variații de frecvențe $\delta\nu/\nu = v^2/2c^2$ (unde v este viteza periferică), în concordanță cu prezicerile teoretice.

Ruderfer [3] a subliniat că experiența Michelson-Morley măsoară numai absența unui efect de drift eteric pătratic pentru două direcții de propagare ale unui fascicul luminos și a remarcat că efectele de drift eteric de ordinul întîi pentru o direcție de propagare ar produce o deplasare a frecvenței $\delta\nu/\nu = uv/c^2$, unde v este viteza periferică și u componenta vitezei de drift eteric paralelă cu v, într-o experiență de tipul celui descris mai sus. Conform ipotezei lui Fitzgerald-Lorentz, acest efect este

Scanned with OKEN Scanner

anulat de contracţie şi este neobservabil în principiu pe baza teoriei speciale a relativităţii. Champeney, Isaak şi Khan [4] au evaluat că viteza medie de drift eteric într-o experienţă de tipul lui Hay trebuie să fie mai mică decît 50 ms^{-1}, ceea ce este comparabil cu limita stabilită de experienţa Michelson-Morley.

Un alt domeniu în care efectul Mössbauer a început să fie aplicat este cel al ştiinţelor tehnice. Cîteva variante de aplicaţii în inginerie a efectului Mössbauer pot fi găsite în lucrarea lui Goldanski şi Makarov [5]. Aici sînt descrise posibilităţile de utilizare ale efectului Mössbauer pentru înregistrarea vibraţiilor mecanismelor şi a batiurilor maşinilor. În acest caz se determină experimental produsul frecvenţei vibraţiei cu amplitudinea sa. La o frecvenţă de 10 Hz se poate detecta o vibraţie cu o amplitudine de 1 micron pentru un echipament care cîntăreşte cîteva kilograme, fiind necesar un timp de măsurare de cîteva minute. Klass [6] a propus utilizarea efectului Mössbauer pentru determinarea acceleraţiei iniţiale la decolarea unei rachete. De asemenea se pot măsura presiuni înalte, datorită deformărilor care apar în solid sub influenţa unor astfel de presiuni.

Recent, efectul Mössbauer a fost utilizat pentru cercetarea structurii mostrelor lunare aduse de misiunea Apollo 11 [7]. Analiza spectrelor Mössbauer ale mostrelor a condus la concluzia că probele de sol lunar conţin aproximativ 12% greutate fier, distribuit în silicaţi 73%, ilmenit 19%, fier metalic 5% şi troilită 1%. S-a găsit că, dacă aspectele generale ale spectrelor pentru diferite probe lunare sînt similare, apar diferenţe însemnate între probele de sol şi cele de roci şi între probe de roci.

11.2. PERSPECTIVE DE VIITOR ALE EFECTULUI MÖSSBAUER

Dezvoltarea rapidă a domeniului efectului Mössbauer poate fi ilustrată de creşterea vertiginoasă a lucrărilor care apar în acest domeniu. În perioada 1958—1969, numărul total al lucrărilor publicate a depăşit 3 000 (numai în 1969 au apărut peste 600 de lucrări), iar în anii 1970 şi 1971 numărul a fost în continuă creştere. În deceniul trecut au avut loc numeroase mitinguri şi conferinţe internaţionale dedicate efectului Mössbauer şi aplicaţiilor sale. Menţionăm astfel panelul privind „Aplicaţiile efectului Mössbauer în chimie şi în fizica stării solide", organizat de Agenţia internaţională pentru energia atomică (AIEA), Viena (1965), Conferinţa de la Wellington şi Simpozionul de la Pittsburgh (1966), discuţiile Societăţii „Faraday" (1967), conferinţele de la Varna (1967) şi Tihany (1969), panelul privind „Aplicaţiile efectului Mössbauer", AIEA, Viena (1971), Conferinţa de la Dresda (1971) etc.

Domeniul efectului Mössbauer este de aşteptat să ia o amploare şi mai mare în următorii ani. Goldanski [8] a făcut o trecere în revistă a direcţiilor principale de dezvoltare viitoare a cercetărilor de efect Mössbauer.

Scanned with OKEN Scanner

Inspirați din această lucrare, precum și pe baza analizării lucrărilor cele mai recente, vom face o trecere în revistă a cîtorva din direcțiile noi de cercetare în domeniul efectului Mössbauer care considerăm că se vor impune în anii următori.

1. *În domeniul teoretic* :
— cercetarea fenomenelor de coerență și de difracție a emisiei, absorbției și împrăștierii radiației gama în cristale perfecte;
— cercetări privind interferența efectului fotoelectric și al efectului Mössbauer însoțite de conversia internă pentru tranziții de diverse multipolarități;
— cercetări asupra polarizării radiației gama, a diferitelor componente a structurii hiperfine a spectrului Mössbauer.

2. *În domeniul metodicii* :
— prepararea de standarde Mössbauer internaționale;
— extinderea setului de izotopi Mössbauer;
— efectuarea de experiențe Mössbauer combinate cu rezonanță magnetică nucleară, rezonanță electronică de spin sau rezonanță feromagnetică;
— dezvoltarea Mössbauerografiei (difracția radiației gama de rezonanță), folosită pentru cercetări de structură cristalină și magnetică.

3. *În domeniul fizicii solidului* :
— spectroscopia Mössbauer a dielectricilor și a semiconductorilor;
— studii de *channeling* în solide;
— studiul defectelor de iradiere și a altor defecte de rețea în solide.

4. *În domeniul metalurgiei* :
— studii de prevenire a coroziunii;
— cercetări defectoscopice pentru determinarea deformărilor și tensiunilor interne în metale.

5. *În domeniul chimiei* :
— studiul cineticii și mecanismelor reacțiilor chimice în solide;
— studii de cataliză;
— cercetarea proprietăților polimerilor.

6. *În domeniul biofizicii* :
— studiul substanțelor biologic active;
— utilizarea efectului Mössbauer pentru diagnoză biologică și medicală;
— cercetări de biomecanică;
— cercetarea reacțiilor chimice care prezintă importanță în bioenergetică.

Desigur, este posibil ca viitorul să ofere posibilități mai rapide de dezvoltare decît ne așteptăm acestui domeniu al științei, care se găsește

Scanned with OKEN Scanner

la frontiera dintre fizica nucleară şi fizica solidului. Menţionăm în încheiere că efectul Mössbauer îşi dovedeşte din plin eficienţa ca metodă de studiu a structurii intime a materiei în special cînd este corelat cu alte metode spectroscopice (rezonanţă magnetică nucleară, rezonanţă paramagnetică electronică, raze X etc.). Dezvoltarea aplicaţiilor efectului Mössbauer în unele din direcţiile menţionate mai sus impune o colaborare strînsă între cercetători de diferite specialităţi, fizicieni, metalurgişti, chimişti, biologi, ingineri etc.

BIBLIOGRAFIE

1. R. V. Pound, G. A. Rebka, Phys. Rev. Lett., **4**, 337 (1960).
2. H. J. Hay, P. J. Schiffer, T. E. Cranshaw, P. A. Egelstaff, Phys. Rev. Lett., **4**, 274 (1960).
3. M. Ruderfer, Phys. Rev. Letters, **5**, 191 (1960).
4. D. C. Champeney, G. R. Issak, A. M. Khan, Phys. Letters, **7**, 241 (1963).
5. V. I. Goldanski, E. F. Makarov, Zavodskaya laboratoriya, **31**, 61 (1965).
6. P. J. Klass, Aviation Week and Space Technology, Sept., **9**, 89 (1963).
7. *Mossbauer Effect Methodology*, vol. 6, I. J. Gruverman ed., 1971, p. 161.
8. V. I. Goldanski, Panel on application of Mössbauer effect, I.E.E.A., Viena, 1971.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA I

FUNCȚII PENTRU CALCULAREA FACTORILOR DEBYE-WALLER

În această anexă sînt prezentate valorile numerice ale funcțiilor utilizate pentru evaluarea factorilor Debye-Waller, precum și erorile de determinare a acestora.

Expresia factorului Debye-Waller :

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{k\theta_D}\left[1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1}\,dx\right]\right\}$$

se scrie sub forma :

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k\theta_D} P(z)\right\} = \exp\left[-\frac{E_R}{\theta_D} R(z)\right],$$

unde

$$P(z) = 1 + 4\frac{1}{z^2} Q(z)$$

și

$$R(z) = \frac{3}{2}\frac{1}{k} P(z).$$

S-a presupus că spectrul de frecvențe al cristalului este de tip Debye.

Scanned with OKEN Scanner

z (θ/T)	$Q(z)$	$P(z)$	ΔP	$R(z)$ 10^4 grad/eV	ΔR
				626,322502	
0,01	0,009975	400,000061			
0,02	0,019900	200,001907	−199,998154	348,164516	−348,157986
0,03	0,029776	133,336514	−66,665394	232,113001	−116,051516
0,04	0,039602	100,004352	−33,332162	174,088175	−58,024826
0,05	0,049378	80,005493	−19,998858	139,274042	−34,814133
0,06	0,059106	66,673287	−13,332206	116,065258	−23,208784
0,07	0,068784	57,150600	−9,522687	99,488108	−16,577150
0,08	0,078414	50,008861	−7,141740	87,055724	−12,432384
0,09	0,087995	44,454422	−5,554439	77,386523	−9,669200
0,10	0,097528	40,011092	−4,443330	69,651548	−7,734975
0,11	0,107012	36,375842	−3,635250	63,323283	−6,328265
0,12	0,116448	33,346652	−3,029190	58,050051	−5,273232
0,13	0,125836	30,783661	−2,562990	53,588382	−4,461669
0,14	0,135176	28,586971	−2,196690	49,764370	−3,824011
0,15	0,144469	26,683321	−1,903650	46,450485	−3,313886
0,16	0,153714	25,017765	−1,665556	43,551075	−2,899410
0,17	0,162911	23,548287	−1,469478	40,992999	−2,558076
0,18	0,172062	22,242209	−1,306078	38,719370	−2,273629
0,19	0,181165	21,073729	−1,168480	36,685273	−2,034097
0,20	0,190222	20,022207	−1,051521	34,854779	−1,830494
0,21	0,199232	19,070937	−0,951271	33,198801	−1,655978
0,22	0,208196	18,206246	−0,864691	31,693542	−1,505259
0,23	0,217113	17,416842	−0,789404	30,319342	−1,374199
0,24	0,225984	16,693314	−0,723528	29,059820	−1,259522
0,25	0,234809	16,027756	−0,665557	27,901214	−1,158606
0,26	0,243588	15,413481	−0,614275	26,831880	−1,069334
0,27	0,252321	14,844789	−0,568692	25,841898	−0,989982
0,28	0,281009	14,316797	−0,527992	24,922767	−0,919131
0,29	0,269652	13,825295	−0,491502	24,067157	−0,855610
0,30	0,278249	13,366634	−0,458662	23,268716	−0,798441
0,31	0,286802	12,937634	−0,429000	22,521911	−0,746805
0,32	0,295309	12,535516	−0,402118	21,821901	−0,700009
0,33	0,303772	12,157836	−0,377680	21,164433	−0,657468
0,34	0,312190	11,802437	−0,355399	20,545753	−0,618680
0,35	0,320564	11,467410	−0,335027	19,962536	−0,583217
0,36	0,328894	11,151057	−0,316353	19,411826	−0,550709
0,37	0,337180	10,851863	−0,299194	18,890988	−0,520838
0,38	0,345422	10,568475	−0,283388	18,397664	−0,493325
0,39	0,353620	10,299675	−0,268799	17,929737	−0,467927
0,40	0,361775	10,044371	−0,255304	17,485301	−0,444435
0,41	0,369886	9,801574	−0,242797	17,062639	−0,422662
0,42	0,377954	9,570392	−0,231183	16,660195	−0,402444
0,43	0,385979	9,350013	−0,220379	16,276559	−0,383637
0,44	0,393962	9,139701	−0,210312	15,910447	−0,366112
0,45	0,401901	8,938786	−0,200916	15,560692	−0,349755
0,46	0,409798	8,746653	−0,192132	15,226226	−0,334465
0,47	0,417652	8,562743	−0,183910	14,906075	−0,320151
0,48	0,425465	8,386542	−0,176201	14,599343	−0,306732
0,49	0,433235	8,217577	−0,168965	14,305208	−0,294135
0,50	0,440963	8,055415	−0,162162	14,022915	−0,282293

Scanned with OKEN Scanner

z (θ/T)	$Q(z)$	$P(z)$	ΔP	$R(z)$ 10^4 grad/eV	ΔR
0,51	0,448650	7,899655	−0,155760	13,751767	−0,271148
0,52	0,456295	7,749928	−0,149727	13,491121	−0,260646
0,53	0,463899	7,605892	−0,144036	13,240383	−0,250738
0,54	0,471461	7,467232	−0,138661	12,999001	−0,241381
0,55	0,478982	7,333653	−0,133579	12,766467	−0,232535
0,56	0,486463	7,204884	−0,128769	12,542305	−0,224162
0,57	0,493902	7,080671	−0,124213	12,326074	−0,216230
0,58	0,501301	6,960779	−0,119892	12,117366	−0,208709
0,59	0,508660	6,844988	−0,115791	11,915796	−0,201570
0,60	0,515978	6,733093	−0,111895	11,721009	−0,194787
0,61	0,523257	6,624903	−0,108191	11,532670	−0,188339
0,62	0,530495	6,520237	−0,104666	11,350468	−0,182202
0,63	0,537693	6,418929	−0,101308	11,174110	−0,176358
0,64	0,544852	6,320820	−0,098109	11,003322	−0,170788
0,65	0,551971	6,225764	−0,095056	10,837847	−0,165475
0,66	0,559051	6,133621	−0,092143	10,677444	−0,160403
0,67	0,566092	6,044260	−0,089360	10,521885	−0,155559
0,68	0,573094	5,957560	−0,086700	10,370956	−0,150928
0,69	0,580057	5,873404	−0,084156	10,224458	−0,146499
0,70	0,586981	5,791684	−0,081720	10,082198	−0,142259
0,71	0,593867	5,712296	−0,079388	9,943999	−0,138199
0,72	0,600715	5,635143	−0,077153	9,809690	−0,134308
0,73	0,607524	5,560133	−0,075010	9,679113	−0,130577
0,74	0,614295	5,487180	−0,072953	9,552116	−0,126997
0,75	0,621028	5,416201	−0,070979	9,428555	−0,123561
0,76	0,627724	5,347118	−0,069083	9,308295	−0,120260
0,77	0,634382	5,279857	−0,067261	9,191207	−0,117088
0,78	0,641002	5,214348	−0,065509	9,077169	−0,114038
0,79	0,647586	5,150525	−0,063823	8,966066	−0,111103
0,80	0,654132	5,088325	−0,062201	8,857786	−0,108279
0,81	0,660641	5,027686	−0,060638	8,752226	−0,105560
0,82	0,667114	4,968553	−0,059133	8,649286	−0,102940
0,83	0,673550	4,910870	−0,057683	8,548872	−0,100415
0,84	0,679949	4,854586	−0,056284	8,450892	−0,097980
0,85	0,686312	4,799651	−0,054935	8,355262	−0,095631
0,86	0,692639	4,746019	−0,053632	8,261898	−0,093364
0,87	0,698930	4,693644	−0,052375	8,170724	−0,091175
0,88	0,705185	4,642484	−0,051160	8,081663	−0,089060
0,89	0,711404	4,592497	−0,049987	7,994646	−0,087017
0,90	0,717588	4,543644	−0,048853	7,909603	−0,085043
0,91	0,723736	4,495889	−0,047756	7,826470	−0,083133
0,92	0,729849	4,449194	−0,046694	7,745184	−0,081286
0,93	0,735928	4,403527	−0,045668	7,665685	−0,079498
0,94	0,741971	4,358853	−0,044673	7,587918	−0,077768
0,95	0,747979	4,315142	−0,043711	7,511826	−0,076092
0,96	0,753953	4,272364	−0,042778	7,437357	−0,074468
0,97	0,759892	4,230490	−0,041875	7,364462	−0,072895
0,98	0,765797	4,189491	−0,040998	7,293092	−0,071370
0,99	0,771668	4,149342	−0,040149	7,223200	−0,069892
1,00	0,777504	4,110017	−0,039325	7,154743	−0,068457

Scanned with OKEN Scanner

z (θ/T)	$Q(z)$	$P(z)$	ΔP	$R(z)$ 10^4 grad/eV	ΔR
1,02	0,789076	4,033742	−0,076275	7,021962	−0,132780
1,04	0,800514	3,960481	−0,073261	6,894429	−0,127533
1,06	0,811819	3,890063	−0,070418	6,771845	−0,122584
1,08	0,822991	3,822330	−0,067733	6,653935	−0,117910
1,10	0,834034	3,757136	−0,065194	6,540444	−0,113491
1,12	0,844946	3,694343	−0,062792	6,431135	−0,109309
1,14	0,855730	3,633827	−0,060517	6,325788	−0,105348
1,16	0,866387	3,575468	−0,058359	6,224196	−0,101591
1,18	0,876919	3,519157	−0,056311	6,126170	−0,098026
1,20	0,887325	3,464791	−0,054366	6,031530	−0,094640
1,22	0,897608	3,412275	−0,052516	5,940109	−0,091421
1,24	0,907768	3,361519	−0,050757	5,851752	−0,088357
1,26	0,917807	3,312438	−0,049081	5,766312	−0,085440
1,28	0,927725	3,264954	−0,047484	5,683652	−0,082660
1,30	0,937525	3,218993	−0,045961	5,603643	−0,080009
1,32	0,947206	3,174487	−0,044507	5,526165	−0,077478
1,34	0,956771	3,131368	−0,043118	5,451104	−0,075061
1,36	0,966220	3,089577	−0,041791	5,378354	−0,072751
1,38	0,975555	3,049054	−0,040522	5,307812	−0,070541
1,40	0,984776	3,009747	−0,039308	5,239385	−0,068427
1,42	0,993885	2,971602	−0,038145	5,172983	−0,066402
1,44	1,002882	2,934572	−0,037030	5,108520	−0,064462
1,46	1,011769	2,898610	−0,035962	5,045918	−0,062603
1,48	1,020547	2,863673	−0,034937	4,985099	−0,060818
1,50	1,029218	2,829720	−0,033953	4,925994	−0,059106
1,52	1,037781	2,796712	−0,033008	4,868533	−0,057461
1,54	1,046238	2,764611	−0,032100	4,812652	−0,055881
1,56	1,054591	2,733384	−0,031228	4,758291	−0,054361
1,58	1,062839	2,702995	−0,030388	4,705390	−0,052900
1,60	1,070985	2,673415	−0,029581	4,653896	−0,051494
1,62	1,079030	2,644612	−0,028803	4,603756	−0,050140
1,64	1,086974	2,616558	−0,028054	4,554920	−0,048836
1,66	1,094818	2,589226	−0,027332	4,507340	−0,047580
1,68	1,102563	2,562590	−0,026636	4,460971	−0,046368
1,70	1,110211	2,536625	−0,025965	4,415771	−0,045200
1,72	1,117763	2,511307	−0,025318	4,371698	−0,044073
1,74	1,125219	2,486615	−0,024692	4,328714	−0,042985
1,76	1,132580	2,462526	−0,024089	4,286779	−0,041934
1,78	1,139848	2,439020	−0,023506	4,245860	−0,040919
1,80	1,147023	2,416078	−0,022942	4,205922	−0,039938
1,82	1,154106	2,393680	−0,022398	4,166932	−0,038990
1,84	1,161099	2,371809	−0,021871	4,128860	−0,038073
1,86	1,168003	2,350448	−0,021361	4,091674	−0,037186
1,88	1,174817	2,329580	−0,020868	4,055347	−0,036327
1,90	1,181544	2,309190	−0,020390	4,019852	−0,035496
1,92	1,188184	2,289262	−0,019928	3,985161	−0,034691
1,94	1,194738	2,269782	−0,019480	3,951250	−0,033911
1,96	1,201207	2,250736	−0,019046	3,918095	−0,033155
1,98	1,207592	2,232111	−0,018625	3,885672	−0,032423
2,00	1,213894	2,213894	−0,018217	3,853960	−0,031712

Scanned with OKEN Scanner

z (θ/T)	$Q(z)$	$P(z)$	ΔP	$R(z)$ 10^4 grad/eV	ΔR
2,05	1,229291	2,170057	−0,043837	3,777648	−0,076312
2,10	1,244189	2,128516	−0,041541	3,705333	−0,072315
2,15	1,258600	2,089108	−0,039408	3,636731	−0,068602
2,20	1,272539	2,051685	−0,037423	3,571586	−0,065145
2,25	1,286019	2,016114	−0,035572	3,509662	−0,061923
2,30	1,299052	1,982270	−0,033844	3,450748	−0,058915
2,35	1,311652	1,950042	−0,032228	3,394645	−0,056102
2,40	1,323831	1,919327	−0,030715	3,341176	−0,053469
2,45	1,335600	1,890029	−0,029297	3,290175	−0,051001
2,50	1,346973	1,862063	−0,027967	3,241490	−0,048684
2,55	1,357961	1,835347	−0,026716	3,194983	−0,046508
2,60	1,368574	1,809807	−0,025540	3,150523	−0,044460
2,65	1,378825	1,785375	−0,024432	3,107992	−0,042531
2,70	1,388724	1,761988	−0,023387	3,067280	−0,040713
2,75	1,398281	1,739587	−0,022402	3,028283	−0,038997
2,80	1,407508	1,718116	−0,021471	2,990907	−0,037376
2,85	1,416414	1,697526	−0,020590	2,955063	−0,035844
2,90	1,425009	1,677769	−0,019757	2,920670	−0,034393
2,95	1,433303	1,658800	−0,018968	2,887650	−0,033020
3,00	1,441305	1,640580	−0,018220	2,855931	−0,031718
3,05	1,449024	1,623069	−0,017511	2,825448	−0,030483
3,10	1,456470	1,606231	−0,016838	2,796137	−0,029311
3,15	1,463651	1,590033	−0,016198	2,767940	−0,028197
3,20	1,470576	1,574444	−0,015590	2,740801	−0,027138
3,25	1,477252	1,559433	−0,015011	2,714670	−0,026131
3,30	1,483688	1,544973	−0,014460	2,689498	−0,025172
3,35	1,489892	1,531038	−0,013935	2,665239	−0,024258
3,40	1,495872	1,517603	−0,013435	2,641852	−0,023388
3,45	1,501633	1,504645	−0,012958	2,619295	−0,022557
3,50	1,507185	1,492142	−0,012503	2,597530	−0,021765
3,55	1,512534	1,480074	−0,012068	2,576522	−0,021008
3,60	1,517686	1,468422	−0,011653	2,556237	−0,020285
3,65	1,522649	1,457166	−0,011256	2,536644	−0,019594
3,70	1,527428	1,446290	−0,010876	2,517711	−0,018933
3,75	1,532031	1,435778	−0,010513	2,499410	−0,018300
3,80	1,536462	1,425613	−0,010165	2,481715	−0,017695
3,85	1,540728	1,415781	−0,009832	2,464600	−0,017115
3,90	1,544835	1,406268	−0,009513	2,448040	−0,016560
3,95	1,548787	1,397061	−0,009207	2,432013	−0,016027
4,00	1,552591	1,388148	−0,008913	2,416496	−0,015517
4,05	1,556252	1,379516	−0,008632	2,401469	−0,015027
4,10	1,559774	1,371154	−0,008362	2,386913	−0,014556
4,15	1,563163	1,363051	−0,008103	2,372808	−0,014105
4,20	1,566423	1,355198	−0,007853	2,359137	−0,013671
4,25	1,569558	1,347584	−0,007614	2,345882	−0,013255
4,30	1,572574	1,340200	−0,007384	2,333028	−0,012854
4,35	1,575474	1,333037	−0,007163	2,320559	−0,012469
4,40	1,578263	1,326087	−0,006950	2,308461	−0,012098
4,45	1,580945	1,319342	−0,006745	2,296719	−0,011742
4,50	1,583523	1,312795	−0,006548	2,285321	−0,011398

Scanned with OKEN Scanner

z (θ/T)	$Q(z)$	$P(z)$	ΔP	$R(z)$ 10^4 grad/eV	ΔR
4,55	1,586001	1,306437	−0,006358	2,274253	−0,011068
4,60	1,588383	1,300262	−0,006175	2,263503	−0,010750
4,65	1,590673	1,294263	−0,005999	2,253060	−0,010443
4,70	1,592874	1,288433	−0,005829	2,242913	−0,010147
4,75	1,594988	1,282768	−0,005665	2,233050	−0,009862
4,80	1,597020	1,277260	−0,005508	2,223463	−0,009588
4,85	1,598972	1,271905	−0,005355	2,214140	−0,009322
4,90	1,600848	1,266697	−0,005208	2,205073	−0,009067
4,95	1,602649	1,261630	−0,005066	2,196254	−0,008820
5,00	1,604380	1,256701	−0,004930	2,187672	−0,008581
5,10	1,607638	1,247234	−0,009467	2,171192	−0,016480
5,20	1,610643	1,238261	−0,008973	2,155572	−0,015620
5,30	1,613413	1,229749	−0,008512	2,140755	−0,014817
5,40	1,615966	1,221669	−0,008080	2,126689	−0,014066
5,50	1,618319	1,213993	−0,007676	2,113326	−0,013363
5,60	1,620485	1,206695	−0,007298	2,100621	−0,012704
5,70	1,622480	1,199751	−0,006943	2,088534	−0,012087
5,80	1,624317	1,193141	−0,006610	2,077027	−0,011507
5,90	1,626007	1,186844	−0,006297	2,066064	−0,010963
6,00	1,627562	1,180840	−0,006003	2,055614	−0,010451
6,10	1,628992	1,175113	−0,005727	2,045644	−0,009969
6,20	1,630307	1,169647	−0,005466	2,036128	−0,009516
6,30	1,631516	1,164426	−0,005221	2,027040	−0,009089
6,40	1,632628	1,159436	−0,004990	2,018354	−0,008686
6,50	1,633649	1,154665	−0,004771	2,010048	−0,008306
6,60	1,634587	1,150100	−0,004565	2,002101	−0,007947
6,70	1,635449	1,145729	−0,004370	1,994493	−0,007608
6,80	1,636241	1,141543	−0,004186	1,987205	−0,007287
6,90	1,636968	1,137531	−0,004012	1,980221	−0,006984
7,00	1,637635	1,133684	−0,003847	1,973525	−0,006697
7,10	1,638247	1,129994	−0,003691	1,967100	−0,006425
7,20	1,638809	1,126451	−0,003543	1,960933	−0,006167
7,30	1,639324	1,123049	−0,003402	1,955011	−0,005922
7,40	1,639797	1,119781	−0,003269	1,949321	−0,005690
7,50	1,640230	1,116639	−0,003142	1,943851	−0,005470
7,60	1,640628	1,113617	−0,003022	1,938591	−0,005260
7,70	1,640992	1,110710	−0,002907	1,933530	−0,005061
7,80	1,641326	1,107911	−0,002799	1,928658	−0,004872
7,90	1,641633	1,105216	−0,002695	1,923967	−0,004691
8,00	1,641913	1,102620	−0,002596	1,919447	−0,004520
8,10	1,642170	1,100117	−0,002503	1,915090	−0,004356
8,20	1,642406	1,097704	−0,002413	1,910890	−0,004201
8,30	1,642621	1,095376	−0,002328	1,906838	−0,004052
8,40	1,642819	1,093130	−0,002246	1,902928	−0,003910
8,50	1,643000	1,090962	−0,002168	1,899153	−0,003775
8,60	1,643165	1,088868	−0,002094	1,895508	−0,003645
8,70	1,643317	1,086845	−0,002023	1,891986	−0,003522
8,80	1,643455	1,084889	−0,001955	1,888582	−0,003404
8,90	1,643582	1,082999	−0,001890	1,885291	−0,003291
9,00	1,643698	1,081170	−0,001828	1,882108	−0,003183

Scanned with OKEN Scanner

z (θ/T)	$Q(z)$	$P(z)$	ΔP	$R(z)$ 10^4 grad/eV	ΔR
9,10	1,643805	1,079401	−0,001769	1,879028	−0,003080
9.20	1,643902	1,077689	−0,001712	1,876048	−0,002980
9,30	1,643991	1,076031	−0,001658	1,873162	−0,002886
9,40	1,644072	1,074426	−0,001605	1,870367	−0,002795
9,50	1,644147	1,072871	−0,001555	1,867660	−0,002708
9,60	1,644215	1,071363	−0,001507	1,865036	−0,002624
9,70	1,644277	1,069902	−0,001461	1,862492	−0,002544
9,80	1,644334	1,068485	−0,001417	1,860026	−0,002467
9,90	1,644386	1,067111	−0,001374	1,857633	−0,002393
10,00	1,644433	1,065777	−0,001334	1,855312	−0,002322
11,00	1,644732	1,054371	−0,011406	1,835456	−0,001985
12,00	1,644853	1,045690	−0,008681	1,820344	−0,001511
13,00	1,644901	1,038933	−0,006758	1,808580	−0,001176
14,00	1,644920	1,033570	−0,005363	1,799244	−0,009336
15,00	1,644928	1,029243	−0,004327	1,791713	−0,007532
16,00	1,644931	1,025702	−0,003541	1,785548	−0,006164
17,00	1,644932	1,022767	−0,002935	1,780439	−0,005109
18,00	1,644932	1,020308	−0,002459	1,776158	−0,004281
19,00	1,644932	1,018226	−0,002081	1,772535	−0,003623
20,00	1,644932	1,016449	−0,001777	1,769441	−0,003094
∞	$\pi^2/6$	1,000000		1,740806	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA II

UNELE CARACTERISTICI ALE IZOTOPILOR MÖSSBAUER ŞI SCHEMELE NUCLEARE SIMPLIFICATE ALE NUCLEELOR FOLOSITE DREPT SURSE MÖSSBAUER

Pînă la sfirşitul anului 1971, s-a observat efectul Mössbauer pentru un număr de 41 elemente care cuprind 75 de izotopi. Dintre aceştia pentru 6 izotopi s-au pus în evidenţă cîte 2 linii Mössbauer, iar în cazul $^{161}_{60}Dy$ şi $^{155}_{64}Gd$ — 3 linii. Din cei 75 izotopi Mössbauer, 31 aparţin pămînturilor rare iar 8 actinidelor.

Întrucît valoarea energiei de tranziţie gama este esenţială pentru mărimea efectului Mössbauer, menţionăm că există 16 izotopi care posedă o energie de tranziţie gama sub 50 keV, 24 izotopi peste 100 keV, valoarea cea mai mare de 155 keV fiind întîlnită în cazul $^{188}_{76}Os$.

În tabela de mai jos sînt date mai întîi caracteristicile cele mai importante ale celor 75 izotopi Mössbauer cunoscuţi pînă în prezent, iar apoi schemele nucleare care se referă la evidenţierea nivelelor de energie joasă ce intervin în efectul Mössbauer.

Parametrii din tabelă au fost calculaţi cu ajutorul următoarelor formule :

$$\sigma\,(\mathrm{cm}^2) = 2{,}44636\cdot 10^{-15}\,\frac{1}{E_\gamma^2(\mathrm{keV})}\,\frac{1+2I_e}{(1+2I_g)}\,\frac{1}{(1+\alpha)},$$

$$\gamma(\mathrm{keV}) = 4{,}56231\cdot 10^{-19}\,\frac{1}{\tau(s)},$$

$$\gamma(\mathrm{mm/s}) = 2{,}99793\cdot 10^{11}\,\frac{2\gamma(\mathrm{keV})}{E_\gamma(\mathrm{keV})},$$

$$E_R(\mathrm{eV}) = 5{,}36942\times 10^{-4}\,\frac{E_\gamma^2(\mathrm{keV})}{M\,(\mathrm{u.a.m})}.$$

Observaţii :

— secţiunea eficace maximă s-a calculat pentru $\alpha = 0$;

— tranziţiile γ Mössbauer sînt indicate prin γ_M;

— *s* denotă că tranziţia γ provine de la sursa din partea stîngă, iar *d*, că provine de la sursa din partea dreaptă;

— multipolarităţile tranziţiilor γ s-au inidcat acolo unde se cunosc;

— excitaţia coulombiană este indicată printr-o săgeată de la nivelul fundamental în sus;

— Pentru captura electronică s-a folosit prescurtarea C.E.

Scanned with OKEN Scanner

Izotop	Abundența naturală, a, %	Energia radiației gama, E_γ KeV	Energia radiației Röntgen caracteristică, $K_{\alpha\beta}$, KeV	Izotop părinte	Timpul de înjumătățire al izotopului părinte, $T_{1/2}$	Timpul de viață al nivelului Mössbauer, τ, ns	Spinul și paritatea stării excitate
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{40}_{19}K$	0,0118 rad β^-	29,4	3,35	$^{39}_{19}K$ **		3,9	3−
$^{57}_{26}Fe$ *	2,19	14,4 136,4	6,5	$^{57}_{25}Mn$ sau $^{57}_{27}Co$	1,7 min 270 zile	97,7 8,7	3/2− 5/2−
$^{61}_{28}Ni$ *	1,19	67,4	7,6	$^{61}_{27}Co$ sau $^{61}_{29}Cu$	1,7 ore 3,3 ore	5,3	5/2−
$^{67}_{30}Zn$	4,11	93	8,7	$^{67}_{29}Cu$ sau $^{67}_{31}Ga$	60 ore 78 ore	9400	3/2−
$^{73}_{32}Ge$ *	7,76	67	10,01	$^{73}_{31}Ga$ sau $^{73}_{33}As$	4,8 ore 76 zile	1,62	(9/2+) (11/2+)
$^{83}_{36}Kr$	11,55	9,3	12,8	$^{83}_{35}Br$ sau $^{83}_{37}Rb$	2,4 ore 83 zile	147	7/2+
$^{99}_{44}Ru$	12,72	90	19,6	$^{99}_{45}Rh$	16,1 zile	20,2	3/2+
$^{107}_{47}Ag$	51,35	93	22,6	$^{107}_{48}Cd$	6,6 ore	44.10^9	7/2+
$^{119}_{50}Sn$	8,58	23,9	25,8	$^{119m}_{49}In$ sau $^{119m}_{50}Sn$ ** sau $^{119}_{51}Sb$	18 min 245 zile 38 ore	18,4	3/2+
$^{121}_{51}Sb$	57,25	37,2	26,9	$^{121m}_{50}Sn$ sau $^{121m}_{52}Te$	>5 ani 154 zile	3,5	7/2+
$^{125}_{52}Te$	6,99	35,5	28,0	$^{125}_{51}Sb$ sau $^{125}_{53}I$	2,7 ani 57 zile	1,48	3/2+
$^{127}_{53}I$	100	57,6	29,2	$^{127m}_{52}Te$ sau $^{127}_{54}Xe$	105 zile 36 zile	1,86	7/2+
$^{129}_{53}I$	0 rad β^-	27,8	29,2	$^{129m}_{52}Te$	33 zile	16,1	5/2+
$^{129}_{54}Xe$	26,44	39,6	30,4	$^{129}_{53}I$ sau $^{129}_{55}Cs$	$1,6 \cdot 10^7$ ani 32 ore	0,985	3/2+

Scanned with OKEN Scanner

Spinul și paritatea stării fundamentale	Lărgimea naturală a liniei, γ, KeV	Lărgimea naturală a liniei, γ, mm/s	Secțiunea eficace maximă, $\sigma_0 \cdot 10^{19}$ barn	Coeficientul de conversie internă, α	Energia de recul, $E_R \cdot 10^3$ eV	Momentul cuadrupolar, Q, barn	Momentul magnetic μ, unit μ_n
9	10	11	12	13	14	15	16
4−	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$	2.386	22,012	0,35	11,6	−0,093	−1,298
1/2−	$4{,}6697 \cdot 10^{-12}$ $5{,}244 \cdot 10^{-11}$	0,19427 0,2305	235,5302 3,9447	9 0,142	1,9567 175,3	+0,35	−0,1547 +0,0902
3/2−	$8{,}608 \cdot 10^{-11}$	0,7658	8,0785	0,12	39,99		+0,35 +0,746
5/2−	$4{,}854 \cdot 10^{-14}$	$3{,}129.10^{-4}$	1,8854	0,6	69,31	+0,15	+0,876
9/2+	$2{,}816 \cdot 10^{-10}$	2,52	(5,4493) (6,5391)	0,229	33,02	−0,26	−0,8792
9/2+	$3{,}104 \cdot 10^{-12}$	0,2001	227,562	11	0,5595	+0,44 +0,26	−0,97
5/2+	$2{,}259 \cdot 10^{-11}$	0,1505	2,013		43,93	$\geqslant$0,15	−0,285 −0,625
1/2−	$1{,}037 \cdot 10^{-20}$	$6{,}685 \cdot 10^{-11}$	11,3136	20	43,4		−0,1136
1/2+	$2{,}48 \cdot 10^{-11}$	0,6627	85,6844	5,5	2,572	−0,07	+0,7 −1,046
5/2+	$1{,}304 \cdot 10^{-10}$	2,104	23,5836	10,6	6,124	−0,29	+3,359
1/2+	$3{,}083 \cdot 10^{-10}$	5,209	38,83	13,3	5,407	+0,19	+0,65 −0,8872
5/2+	$2{,}453 \cdot 10^{-10}$	2,553	9,8328	3,75	14,03	−0,71 −0,79	+1,96 +2,808
7/2+	$2{,}834 \cdot 10^{-11}$	0,6123	23,74	5,0	3,205	−0,68 −0,55	+2,84 +2,617
1/2+	$4{,}632 \cdot 10^{-10}$	7,016	31,2024	11	6,521	−0,41	−0,7768

Scanned with OKEN Scanner

Izotop	Abundența naturală, a %	Energia radiației gama, E_γ KeV	Energia radiației Röntgen caracteristici, $K_{\alpha\beta}$, KeV	Izotop părinte	Timpul de înjumătățire al izotopului părinte, $T_{1/2}$	Timpul de viață al nivelului Mössbauer, τ, ns	Spinul și paritatea stării excitate
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{131}_{54}Xe$	21,18	80,2	30,4	$^{131}_{53}I$	8,1 zile	0,45	1/2+
$^{133}_{55}Cs$	100	81	32,0	$^{133}_{54}Xe$ sau $^{133}_{56}Ba$	5,3 zile 7,2 ani	6,28	5/2+
$^{133}_{56}Ba^{*}$	0 rad. $\beta-$	12,29		$^{133m}_{56}Ba^{**}$ $^{133}_{57}La$	4 ore	8	3/2+
$^{141}_{59}Pr$	100	145,4	36,8	$^{141}_{58}Ce$ sau $^{141}_{60}Nd$	33 zile 2,5 ore	1,92	7/2+
$^{145}_{60}Nd$	8,30	67 72	37,6	$^{145}_{59}Pr$ sau $^{145}_{61}Pm$	5,9 ore 18 ani	33 1	3/2− 5/2−
$^{147}_{61}Pm$	0 rad. $\beta-$	91		$^{147}_{60}Nd$	11,1 zile	2,5	5/2+
$^{149}_{62}Sm$	13,83 rad. α	22	41	$^{149}_{63}Eu$	106 zile	7,6	(7/2− 5/2−)
$^{151}_{62}Sm$	0 rad. $\beta-$	65,8	41	$^{151}_{61}Pm$	28,4 ore	0,35	5/2−
$^{152}_{62}Sm$	26,63	122	41	$^{152}_{61}Pm$ sau $^{152}_{63}Eu$	6 min. 13 ani	1,4	2+
$^{153}_{62}Sm^{*}$	0 rad. $\beta-$	35,8	41	$^{152}_{62}Sm^{**}$			5/2
$^{154}_{62}Sm^{*}$	22,71	82	41	$^{154}_{61}Pm$	2,5 min	3	2+
$^{151}_{63}Eu$	47,82	21,6	42,5	$^{151}_{62}Sm$ sau $^{151}_{64}Gd$	93 ani 120 zile	8,8	7/2+
$^{153}_{63}Eu^{*}$	52,18	97,4 103,2	42,5	$^{153}_{62}Sm$ sau $^{153}_{64}Gd$	47 ore 242 zile	0,16 3,86	5/2 3/2+
$^{154}_{64}Gd$	2,15	123,1	43,96	$^{154}_{63}Cu$ sau $^{154}_{65}Tb$	16 ani 21 ore	1,18	2+

Scanned with OKEN Scanner

Spinul și paritatea stării fundamentale	Lărgimea naturală a liniei, Γ, KeV	Lărgimea naturală a liniei, Γ, mm/s	Secțiunea eficace maximă, $\sigma_0 \cdot 10^{19}$ barn	Coeficientul de conversie internă, α	Energia de recul, $E_R \cdot 10^3$ eV	Momentul cuadrupolar, Q, barn	Momentul magnetic μ, unit μ_n
9	10	11	12	13	14	15	16
3/2+	$1{,}014 \cdot 10^{-9}$	7,583	1,9016	2,1	26,34	−0,12	+0,6908
7/2+	$7{,}265 \cdot 10^{-11}$	0,5378	2,7963	1,63	26,48	−0,003	+3,25 +2,579
1/2+	$5{,}702 \cdot 10^{-11}$	2,781	324,0195		6,097		
5/2+	$2{,}376 \cdot 10^{-10}$	0,9797	1,56	0,45	80,54	−0,06	+4,3
7/2−	$0{,}1382 \cdot 10^{-10}$ $4{,}5623 \cdot 10^{-10}$	0,123 3,799	5,488 0,82	7 3,3	16,6229 19,1965		−0,653
7/2−	$1{,}8249 \cdot 10^{-10}$	1,202	2,2154	1,67	30,2476		−2,7±0,3
7/2−	$6{,}003 \cdot 10^{-11}$	1,636	38	12(24)	1,744	+0,06	−1,32 −0,94 −0,75
3/2−	$1{,}3035 \cdot 10^{-9}$	11,8776	8,4763		15,3957		
0+	$3{,}2587 \cdot 10^{-10}$	1,601	8,3	1,2	52		+0,65
3/2−			28,645		4,4978		
0+	$1{,}5207 \cdot 10^{-10}$	1,111	18,1	5,05	23,44505	−1,33	0,778±0,36
5/2+	$5{,}184 \cdot 10^{-11}$	1,439	69,9941	29(30)	1,659	+1,5 +1,155	+2,57 +3,464
5/2+	$2{,}851 \cdot 10^{-9}$ $1{,}182 \cdot 10^{-10}$	17,55 0,6868	2,6 1,5	0,41 1,55(0,6)	33,31 37,36	+2,93	+3,21 +2,03 +1,530
0+	$3{,}8663 \cdot 10^{-10}$	1,883	8,0715	1,5	52,834		+0,74

Scanned with OKEN Scanner

Izotop	Abundența naturală, a, %	Energia radiației, gama E_γ, KeV	Energia radiației Röntgen caracteristică $K_{\alpha\beta}$, KeV	Izotop părinte	Timpul de înjumătățire al izotopului părinte, $T_{1/2}$	Timpul de viață al nivelului Mössbauer, τ, ns	Spinul și paritatea stării excitate
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{155}_{64}Gd$	14,73	60 86,5 105	43,96	$^{155}_{63}Eu$ sau $^{155}_{65}Tb$	1,81 ani 5,6 zile	0,24 6,15 1,2	5/2− 3/2+ (3/2, 5/2)+
$^{156}_{64}Gd$	20,47	89,0	43,96	$^{156}_{63}Eu$ sau $^{153}_{64}Gd$ sau $^{160}_{65}Tb$	15 zile 5,4 zile	2,19	2+
$^{157}_{64}Gd$	15,7	64	43,96	$^{157}_{63}Eu$	15 ore	460	5/2
$^{158}_{64}Gd^*$	24,87	79,5	43,96	$^{158}_{63}Eu$ sau $^{157}_{64}Gd^{**}$ sau $^{158}_{65}Tb$	60 min 150 ani	2,40	2+
$^{160}_{64}Gd^*$	21,90	75,3	43,96	$^{160}_{63}Eu$	2,5 min	2,52	2+
$^{159}_{65}Tb$	100	58,0	45,5	$^{159}_{64}Gd$ sau $^{159}_{66}Dy$	18 ore 144 zile	0,13	5/2+
$^{160}_{66}Dy$	2,29	86,8	47,0	$^{160}_{65}Tb$ sau $^{160}_{67}Ho$	72,4 zile 25 min	2,00	2+
$^{161}_{66}Dy^*$	18,88	25,7 43,8 74,6	47,0	$^{161}_{65}Tb$ sau $^{161}_{67}Ho$	6,9 zile 2,48 ore	28,7 0,92 3,1	5/2− 7/2+ 3/2−
$^{162}_{66}Dy^*$	25,53	80,6	47	$^{162}_{65}Tb$ sau $^{162}_{67}Ho$	2 ore 12 min	2,25	2+
$^{164}_{66}Dy^*$	28,18	73,4	47	$^{164}_{65}Tm$ sau $^{164m}_{67}Ho$	1 zi 37 min	2,42	2+
$^{164}_{68}Er$	1,6	91,5	50,2	$^{164m}_{67}Ho$ sau $^{164}_{69}Tm$	37 min 2 min	1,4	2+
$^{166}_{68}Er$	33,41	80,6	50,2	$^{166}_{67}Ho$ sau $^{166}_{69}Tm$	27,3 ore 7,7 ore	1,82	2+
$^{167}_{68}Er^*$	22,94	79,3	50,2			0,049	9/2+
$^{168}_{68}Er^*$	27,07	79,7	50,2	$^{168}_{67}Ho$ sau $^{167}_{68}Er^{**}$ sau $^{168}_{69}Tm$	3 min 85 zile	1,9	2+

Scanned with OKEN Scanner

Spinul și paritatea stării fundamentale	Lărgimea naturală a liniei, Γ, KeV	Lărgimea naturală a liniei, Γ, mm/s	Secțiunea eficace maximă, $\sigma_0 \cdot 10^{19}$ barn	Coeficientul de conversie internă, α	Energia de recul, $E_R \cdot 10^3$ eV	Momentul cuadrupolar, Q, barn	Momentul magnetic μ, unit μ_n
9	10	11	12	13	14	15	16
3/2−	$1{,}901 \cdot 10^{-9}$ $7{,}418 \cdot 10^{-11}$ $3{,}802 \cdot 10^{-10}$	19,00 0,5142 2,171	10,2 3,26 3,3	7,5(8) 0,49 0,2	12,47 25,92 38,19	+1,3	−0,564 −0,27
0+	$2{,}083 \cdot 10^{-10}$	1,404	15,5	4,08	27,25		+0,64
3/2−	$0{,}9918 \cdot 10^{-12}$	0,00929	9	0,7	14,00832	+2	−0,3225
0+	$1{,}901 \cdot 10^{-10}$	1,434	19,40	5,94	21,48		
0+	$1{,}8104 \cdot 10^{-10}$	1,441	21,571	7	19,0281		
3/2+	$3{,}509 \cdot 10^{-9}$	36,28	50,9	10,1	11,36		±1,7
0+	$2{,}281 \cdot 10^{-10}$	1,576	16,235	4,61	25,28	−1,0	+0,74 1,90
5/2+	$1{,}59 \cdot 10^{-11}$ $4{,}959 \cdot 10^{-10}$ $1{,}472 \cdot 10^{-10}$	0,3716 6,788 1,183	37,066 17,0055 2,9302	2,5 5 0,64	0,219 6,398 18,55	+1,8 +1,25	+0,55 ±1,6 −0,46
0+	$2{,}0276 \cdot 10^{-10}$	1,5083	18,8295	5,5	21,53182		
0+	$1{,}8852 \cdot 10^{-10}$	1,539	22,7058	8	17,639		
0−	$3{,}2587 \cdot 10^{-10}$	2,135	14,8	4	27,41		
0+	$2{,}507 \cdot 10^{-10}$	1,865	18,9	7,2(1,78)	21,01	−1,9	±0,62
7/2+	$0{,}931 \cdot 10^{-8}$	70,392	4,8363		20,218	+2,82	−0,564
0+	$2{,}4012 \cdot 10^{-10}$	1,8041	19,205	4	20,3527		+0,5

Izotop	Abundența naturală, a, %	Energia radiației gama, E_γ KeV	Energia radiației Röntgen caracteristică, $K_{\alpha\beta}$ KeV	Izotop părinte	Timpul de înjumătățire al izotopului părinte, $T_{1/2}$	Timpul de viață al nivelului Mössbauer, τ ns	Spinul și paritatea stării excitate
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{170}_{68}Er$ *	14,9	79,3	50,2			2,74	2^+
$^{169}_{69}Tm$	100	8,41	51,9	$^{169}_{68}Er$ sau $^{169}_{70}Yb$	9,3 zile 31 zile	3,9	$3/2^+$
$^{170}_{70}Yb$	3,03	84,3	53,6	$^{170}_{69}Tm$ sau $^{170}_{71}Lu$	127 zile 2 zile	1,59	2^+
$^{171}_{70}Yb$	14,31	66,7	53,6	$^{171}_{69}Tm$ sau $^{171}_{71}Lu$	1,9 ani 8,2 zile	0,5	$3/2^-$
$^{174}_{70}Yb$ *	31,84	76,5	53,6	$^{174}_{69}Tm$ sau $^{174}_{71}Lu$	5,5 min. 165 zile	1,9	2^+
$^{175}_{71}Lu$ *	94,4	113,8		$^{175}_{70}Yb$ sau $^{175}_{72}Hf$	101 ore 70 zile	0,1	$9/2^+$
$^{176}_{72}Hf$ *	5,21	88,8	57,1	$^{176m}_{71}Lu$ sau $^{176}_{73}Ta$	3,68 ore 8 ore	1,4	2^+
$^{177}_{72}Hf$ *	18,5	113	57,1	$^{177}_{71}Lu$ sau $^{177}_{73}Ta$	6,7 zile 56,6 ore	0,5	$9/2^-$
$^{178}_{72}Hf$ *	27,1	93,2	57,1	$^{178}_{71}Lu$ sau $^{177}_{72}Hf$ ** sau $^{178}_{73}Ta$	16 min 9,4 min	1,5	2^+
$^{180}_{72}Hf$ *	35,2	93,3	57,1	$^{180}_{71}Lu$ sau $^{180m}_{73}Ta$	4,5 min 8,15 ore	1,5	2^+
$^{181}_{73}Ta$	99,99	6,25	58,9	$^{181}_{72}Hf$ sau $^{181}_{74}W$	45 zile 140 zile	6800	$9/2^-$
$^{182}_{74}W$ *	26,41	100,1	60,7	$^{182}_{73}Ta$ sau $^{182}_{75}Re$	115 zile { 13 ore { 64 ore	1,37	2^+
$^{183}_{74}W$ *	14,4	46,5 99,1	60,7	$^{183}_{73}Ta$ sau $^{183}_{75}Re$	5 zile 70 zile	0,2 0,6	$3/2^-$ $5/2^-$
$^{184}_{74}W$ *	30,63	11,21	60,7	$^{184}_{73}Ta$ sau $^{184}_{75}Re$	8,7 ore 38 zile	1,26	2^+

Scanned with OKEN Scanner

Spinul și paritatea stării fundamentale	Lărgimea naturală a liniei, γ, KeV	Lărgimea naturală a liniei, γ, mm/s	Secțiunea eficace maximă, $\sigma_0 \cdot 10^{19}$ barn	Coeficientul de conversie internă, α	Energia de recul $E_R \cdot 10^3$ eV	Momentul cuadrupolar Q, barn	Momentul magnetic μ, unit μ_n
9	10	11	12	13	14	15	16
0+	$1{,}665 \cdot 10^{-10}$	1,258	19,452	7	19,862		
1/2+	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$	8,34	700	325	0,2245	−1,2	+0,59 −0,232
0+	$2{,}869 \cdot 10^{-10}$	2,042	17,3	6,7	22,42	—	+0,668
1/2−	$9{,}125 \cdot 10^{-10}$	8,199	11	10	13,98		+0,493
0+	$2{,}4012 \cdot 10^{-10}$	1,881	21	9,3	18,059		
7/2+	$4{,}5623 \cdot 10^{-9}$	24,03	2,4	2,4	39,7	+5,68	+1,8 +2,23
0+	$3{,}2587 \cdot 10^{-10}$	2,2002	15,5115	1,32	24,0568		
7/2−	$9{,}125 \cdot 10^{-10}$	4,843	2,3947	2,47	38,71	+3	+1,06 +0,61
0+	$3{,}0415 \cdot 10^{-10}$	1,9566	14,081		26,202		
0+	$3{,}0415 \cdot 10^{-10}$	1,9545	14,051	4	25,966		
7/2+	$6{,}709 \cdot 10^{-16}$	$6{,}439 \cdot 10^{-3}$	784,07	45	0,1159	+4,2	+2,36
0+	$3{,}33 \cdot 10^{-10}$	1,995	12,207	3,97	29,56	−1,87	+0,46
1/2−	$2{,}281 \cdot 10^{-9}$ $7{,}604 \cdot 10^{-10}$	29,43 4,601	2,265 0,6855	9 4,3	6,339 28,8	−161	+0,117
0+	$3{,}621 \cdot 10^{-10}$	1,952	9,8915	2,75	36,08	− 2	0,52

Scanned with OKEN Scanner

Izotop	Abundența naturală a, %	Energia radiației gama, E_γ KeV	Energia radiației Röntgen caracteristică, $K_{\alpha\beta}$ KeV	Izotop părinte	Timpul de înjumătățire al izotopului părinte, $T_{1/2}$	Timpul de viață al nivelului Mössbauer, τ, ns	Spinul și paritatea stării excitate
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{186}_{74}W^*$	28,41	122,5	60,7	$^{186}_{73}Ta$ sau $^{186}_{75}Re$	10 min 90 ore	1,05	2^+
$^{187}_{75}Re$	62,93 rad.β^-	134,2	62,2	$^{184}_{74}W$	23,8 ore	0,01	$7/2^+$
$^{186}_{76}Os$	1,64	137,2	64,5	$^{186}_{75}Re$ sau $^{187}_{77}Ir$	90 ore 15 ore	0,84	2^+
$^{188}_{76}Os$	13,3	155	64,5	$^{188}_{75}Re$ sau $^{188}_{77}Ir$	16,8 ore 41 ore	0,71	2^+
$^{189}_{76}Os$	16,1	69,5 95,2	64,5	$^{189}_{75}Re$ sau $^{189}_{77}Ir$	23 ore 13,3 zile	1,59 0,23	$5/2^-$ $3/2^-$
$^{191}_{77}Ir$	37,3	129,4	66,4	$^{191}_{76}Os$ sau $^{191}_{78}Pt$	15 zile 3 zile	0,128	$5/2^+$
$^{193}_{77}Ir$	62,7	73	66,4	$^{193}_{76}Os$	32 ore	6	$1/2^+$
$^{195}_{78}Pt$	33,8	98,8 129	68,4	$^{195m}_{77}Ir$ sau $^{195}_{79}Au$	3,7 ore 192 zile	0,16 0,62	$3/2^-$ $5/2^-$
$^{197}_{79}Au$	100	77,3	70,4	$^{197}_{78}Pt$ sau $^{197}_{80}Hg$	20 ore 65 ore	1,8	$1/2^+$
$^{199}_{80}Hg$	16,84	158	98,7	$^{199}_{79}Au$ sau $^{199}_{81}Tl$	3,1 zile 7,4 ore	2,4	$5/2^-$
$^{201}_{80}Hg$	13,22	32,2	98,7	$^{201}_{79}Au$ sau $^{201}_{81}Tl$	26 min 73 ore	0,2	$3/2^-$
$^{230}_{90}Th$	0 rad α	53		$^{230}_{89}Ac$ sau $^{230}_{91}Pa$ sau $^{234}_{92}U$	1 min. 17 zile $2{,}5.10^5$ ani	0,37	2^+
$^{232}_{90}Th^*$	0 rad α	49,8		$^{236}_{92}U$	$2{,}4.10^7$ ani	0,345	2^+
$^{231}_{91}Pa$	0 rad α	84,2		$^{231}_{90}Th$ sau $^{231}_{92}U$ sau $^{235}_{93}Np$	25,6 ore 4,3 zile 410 zile	41	$5/2^+$

Scanned with OKEN Scanner

Spinul și paritatea stării fundamentale	Lărgimea naturală a liniei, Γ, KeV	Lărgimea naturală a liniei Γ, mm/s	Secțiunea eficace maximă, $\sigma_0 \cdot 10^{19}$ barn	Coeficientul de conversie internă, α	Energia de recul, $E_R \cdot 10^2$ eV	Momentul cuadrupolar, Q, barn	Momentul magnetic μ, unit μ_n
9	10	11	12	13	14	15	16
0^+	$4{,}345 \cdot 10^{-10}$	2,127	8,151	1,72	43,32		0,64
$5/2^+$	$4{,}562 \cdot 10^{-8}$	203,8	1,811	2,35	51,74	+2,6	+3,204
0^+	$5{,}431 \cdot 10^{-10}$	2,374	6,498	1,25	54,34	1,54	+0,64
0^-	$6{,}426 \cdot 10^{-10}$	2,485	5,091	0,84	68,64		0,56
$3/2^-$	$2{,}8693 \cdot 10^{-10}$ $19{,}836 \cdot 10^{-10}$	2,475 12,492	7,5966 2,6991		13,763 25,8017	+0,8	0,977 +0,6565
$3/2^+$	$3{,}564 \cdot 10^{-9}$	16,515	2,1915	3,02	47,07	+1,3	+0,18
$3/2^+$	$7{,}604 \cdot 10^{-11}$	0,6245	2,2943	6	14,83	+1,5	0,65 +0,17
$1/2^-$	$2{,}851 \cdot 10^{-9}$ $7{,}359 \cdot 10^{-10}$	17,3 3,42	5,0022 4,41	8,55 1,79	26,88 45,82		−0,65 +0,606
$3/2^+$	$2{,}535 \cdot 10^{-10}$	1,966	2,0471	3,7(3,4)	16,29	+0,58	+0,37 +0,1449
$1/2^-$	$1{,}9009 \cdot 10^{-10}$	0,7213	2,4	0,2	67,357	±0,69	+0,506
$3/2^-$	$2{,}2811 \cdot 10^{-9}$	42,4761	24		2,7697	0,5	−0,591
0^+	$12{,}3305 \cdot 10^{-10}$	13,949	43,5425		6,5576		
0^+	$13{,}244 \cdot 10^{-10}$	15,921	50		5,7397		
$3/2^-$	$0{,}1112 \cdot 10^{-10}$	0,0971	5,176	2,8	16,4792		

Scanned with OKEN Scanner

Izotop	Abundența naturală, a, %	Energia radiației gama, E_γ, KeV	Energia radiației Röntgen caracteristică, $K_{\alpha\beta}$, KeV	Izotop părinte	Timpul de înjumătățire al izotopului părinte, $T_{1/2}$	Timpul de viață al nivelului Mössbauer, τ, ns	Spinul și paritatea stării excitate
1	2	3	4	5	6	7	8
$^{234}_{92}U$	0,0057 rad. α	44	98,7	$^{234}_{91}Pa$ sau $^{234}_{93}NP$	6,66 ore 4,4 zile	0,266	2+
$^{236}_{92}U$	0 rad. α	45	98,7	$^{236}_{93}Np$ sau $^{240}_{94}Pu$	22 ore 6580 ani	0,232	2+
$^{238}_{92}U^*$	99,27 rad. α	44	98,7	$^{242}_{94}Pu$	$3,79 \cdot 10^5$ ani	0,02	2+
$^{237}_{93}Np$	0 rad. α	59,5	103,5	$^{237}_{92}U$ sau $^{237}_{94}Pu$ sau $^{241}_{95}Am$	6,75 zile 45,6 zile 45,8 ani	63	5/2−
$^{243}_{95}Am$	0 rad. α	83,9		$^{243}_{94}Pu$ sau $^{247}_{97}Bk$	4,98 ani 10^4 ani	2	5/2+

* S-a observat efectul Mössbauer prin excitație coulombiană
** Reacție (n,x)

Spinul și paritatea stării fundamentale	Lărgimea naturală a liniei γ, KeV	Lărgimea naturală a liniei, γ, mm/s	Secțiunea eficace maximă, $\sigma_0 \cdot 10^{19}$ barn	Coeficientul de conversie internă, α	Energiea de recul, $E_R \cdot 10^3$ eV	Momentul cuadrupolar, Q, barn	Momentul magnetic μ. unit μ_n
9	10	11	12	13	14	15	16
0^+	$17{,}1515 \cdot 10^{-10}$	23,372	63,178		4,44237		
0^+	$19{,}655 \cdot 10^{-10}$	26,201	60,4015		4,6721		
0^+	$0{,}22811 \cdot 10^{-9}$	310,8413	63,178		4,36771		
$5/2^+$	$7{,}242 \cdot 10^{-12}$	$7{,}293 \cdot 10^{-2}$	6,9101	1,065	8,032		$+2$ ± 5
$5/2^-$	$2{,}2811 \cdot 10^{-10}$	1,63	3,4753	0,2	15,554	$+4{,}9$	$+1{,}4$

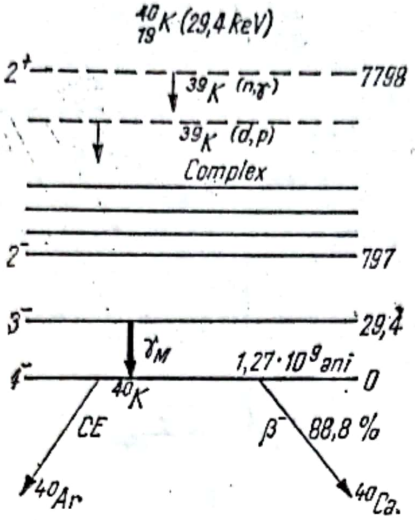


Fig. 1

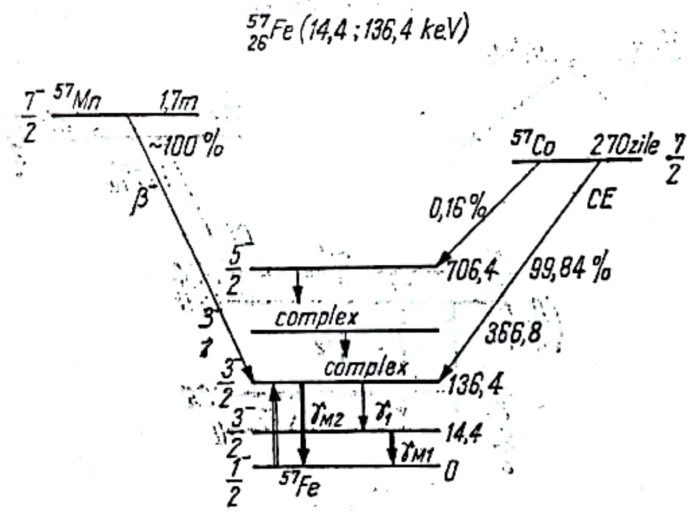


Fig. 2

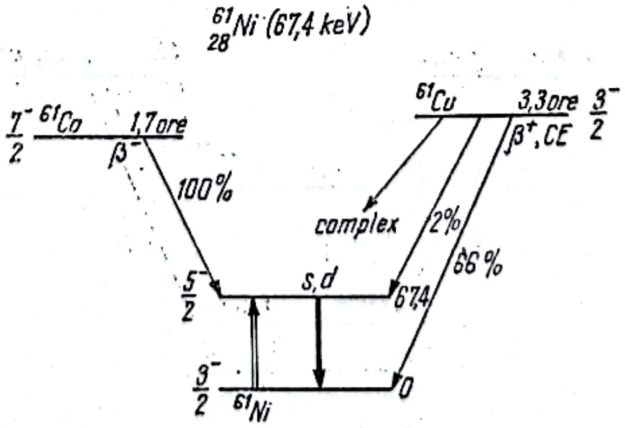


Fig. 3

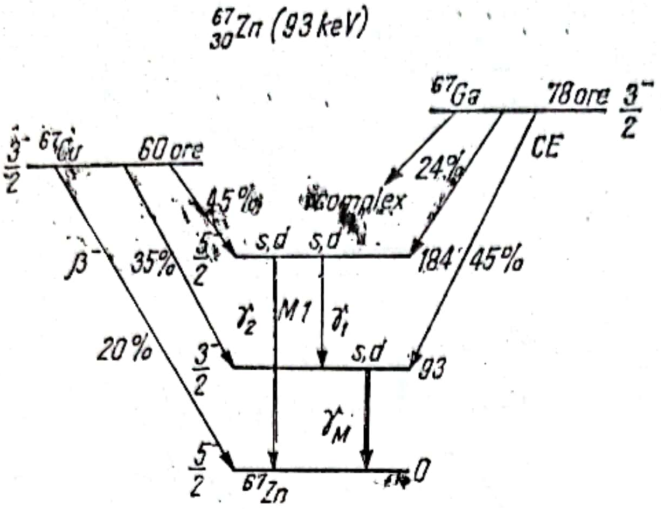


Fig. 4

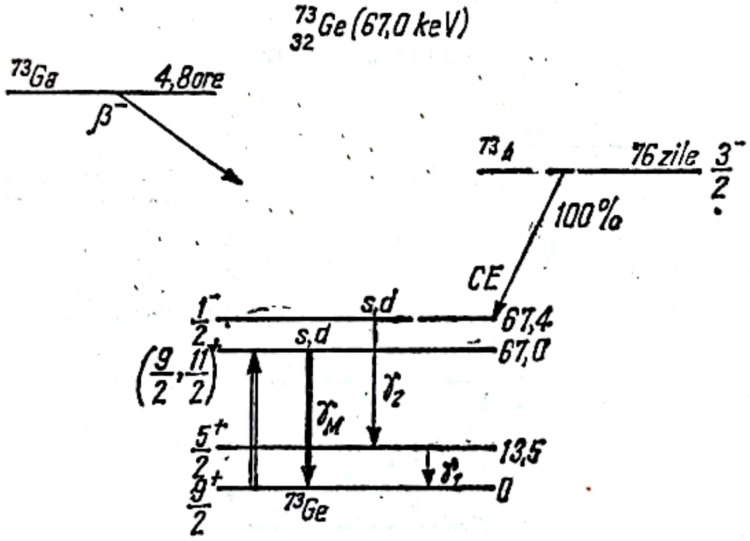


Fig. 5

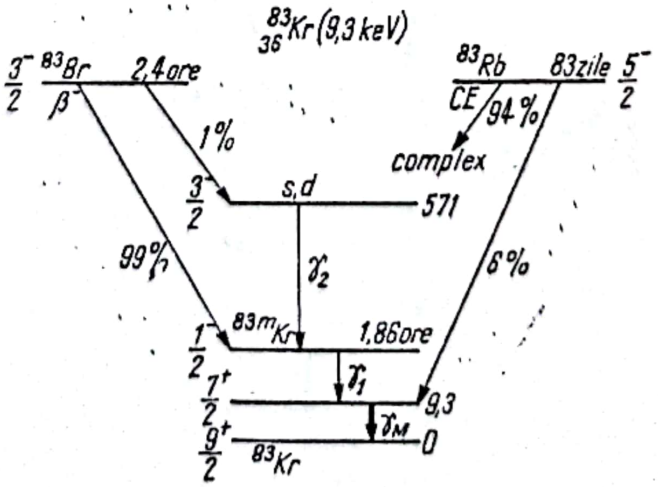


Fig. 6

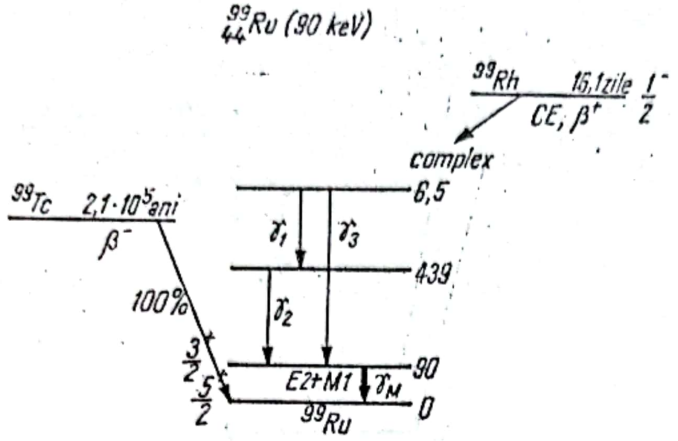


Fig. 7

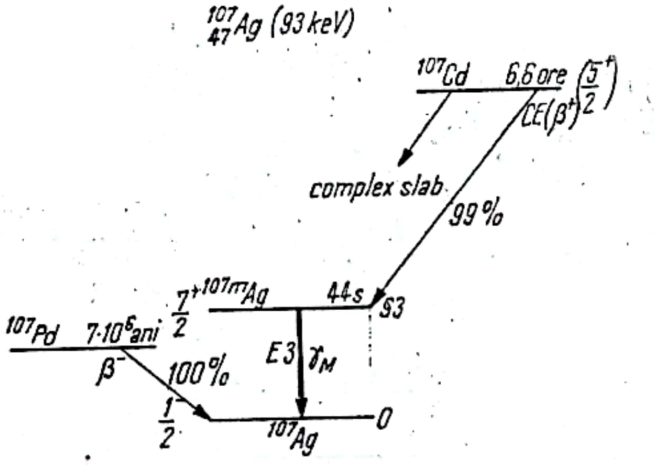


Fig. 8

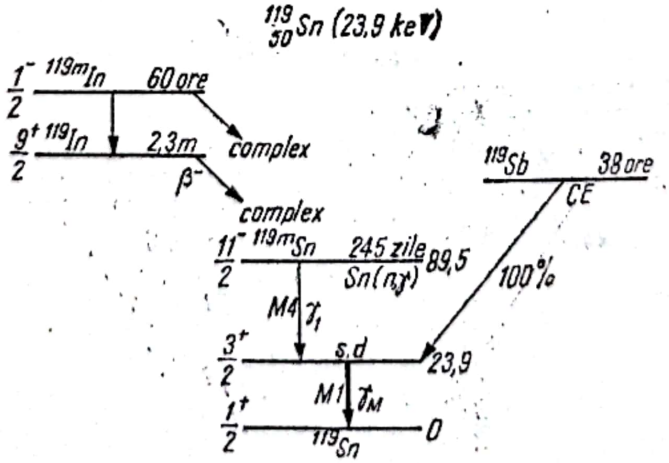


Fig. 9

Scanned with OKEN Scanner

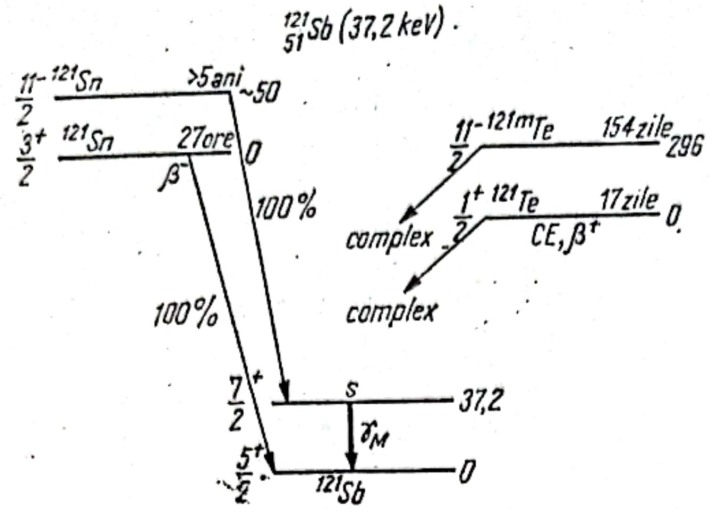


Fig. 10

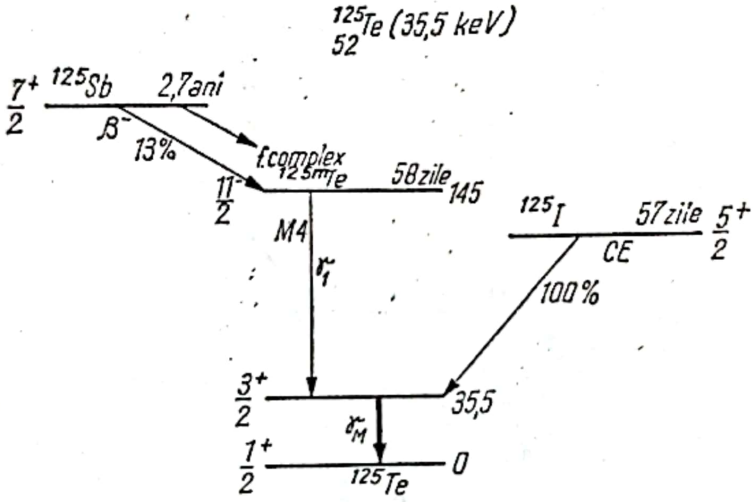


Fig. 11

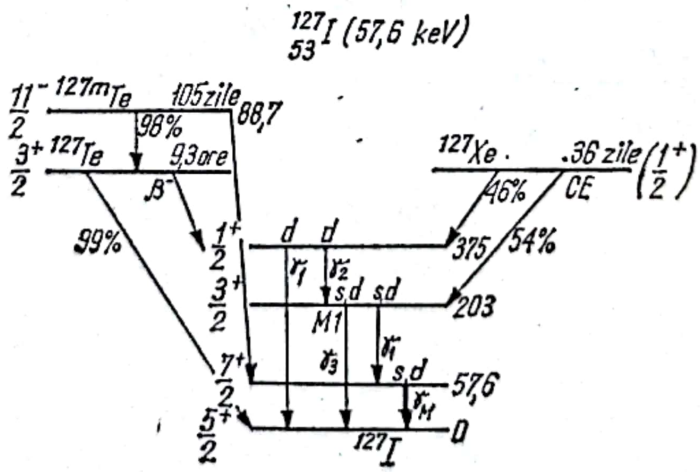


Fig. 12

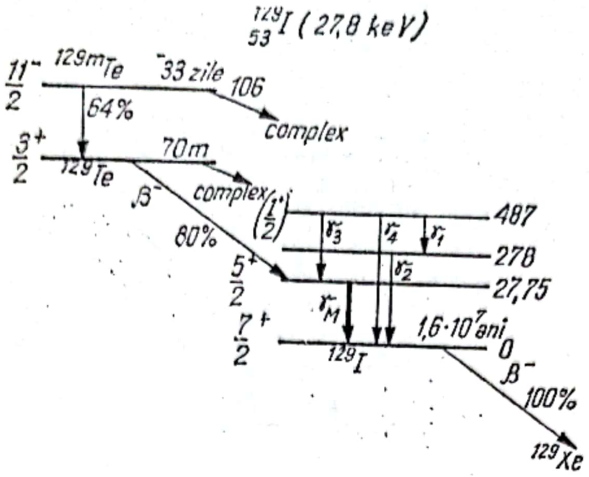


Fig. 13

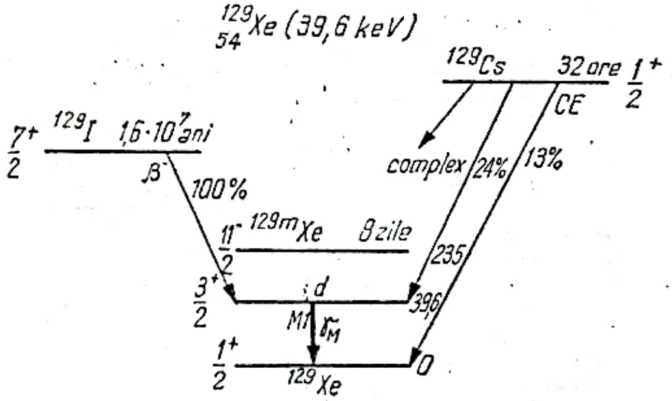


Fig. 14

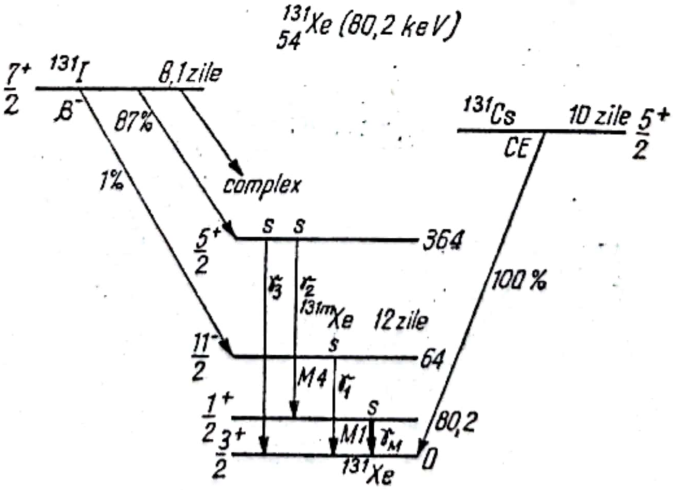


Fig. 15

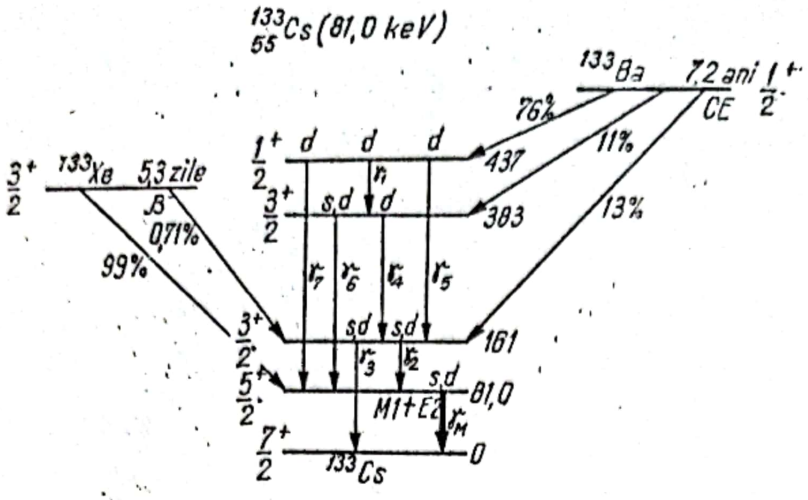


Fig. 16

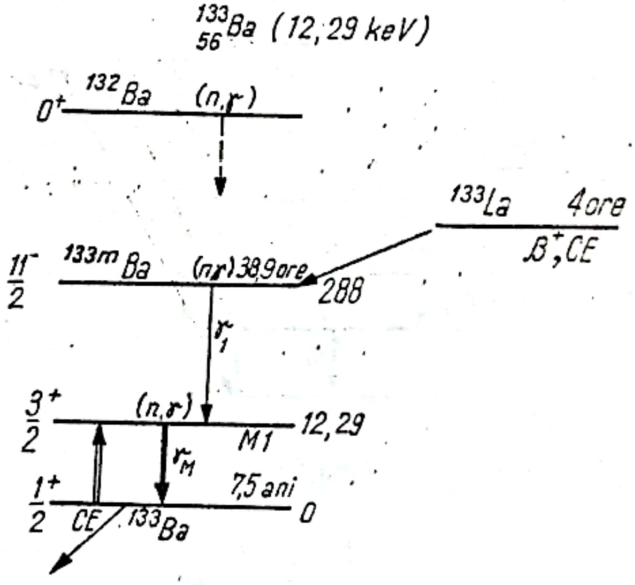


Fig. 17

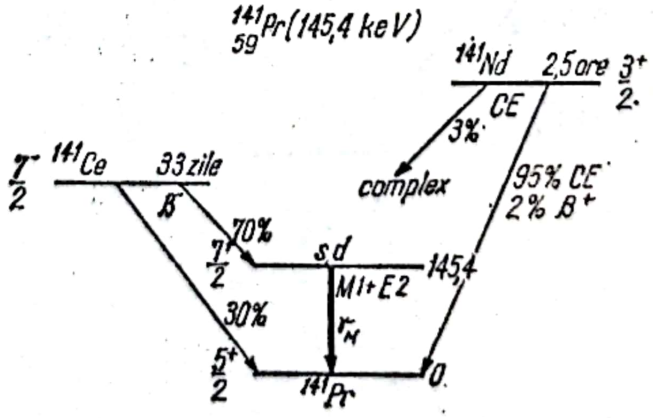


Fig. 18

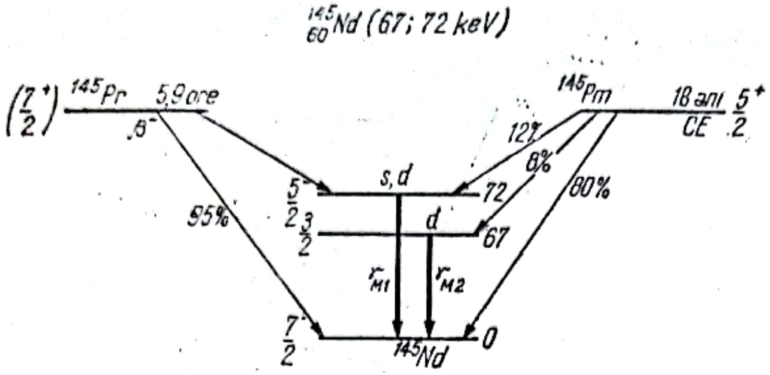


Fig. 19

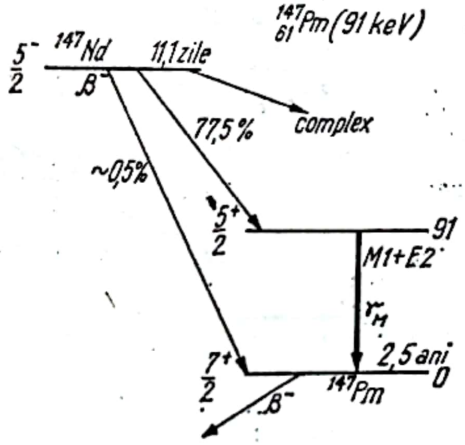


Fig. 20

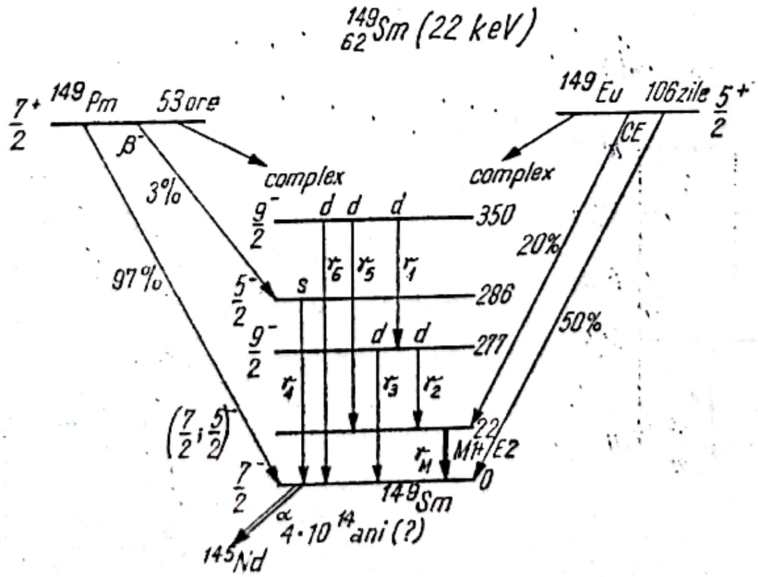


Fig. 21

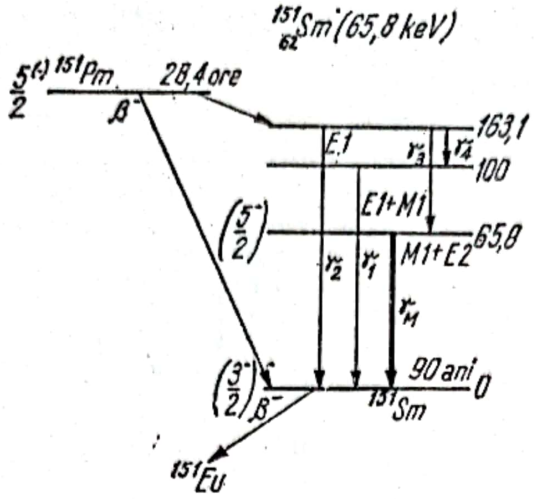


Fig. 22

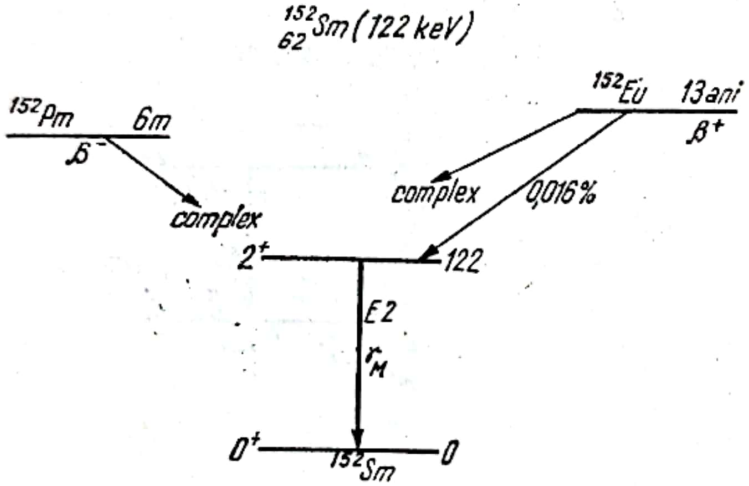


Fig. 23

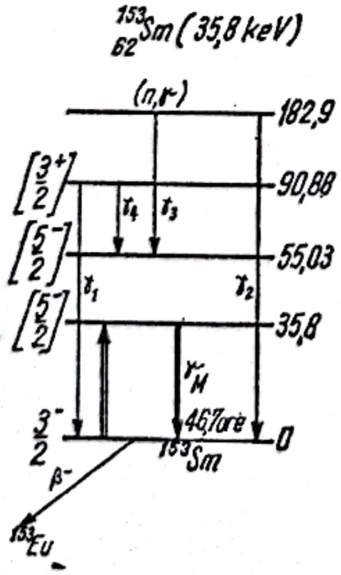


Fig. 24

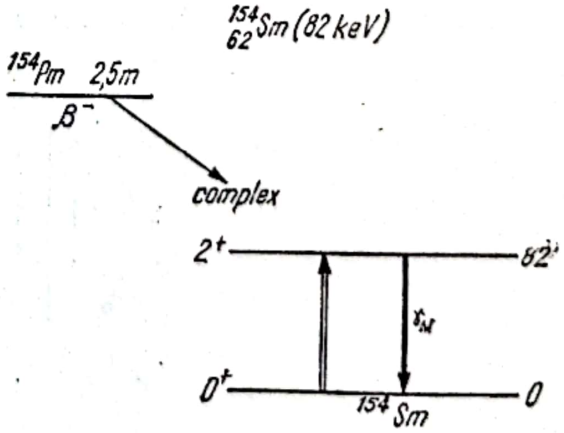


Fig. 25

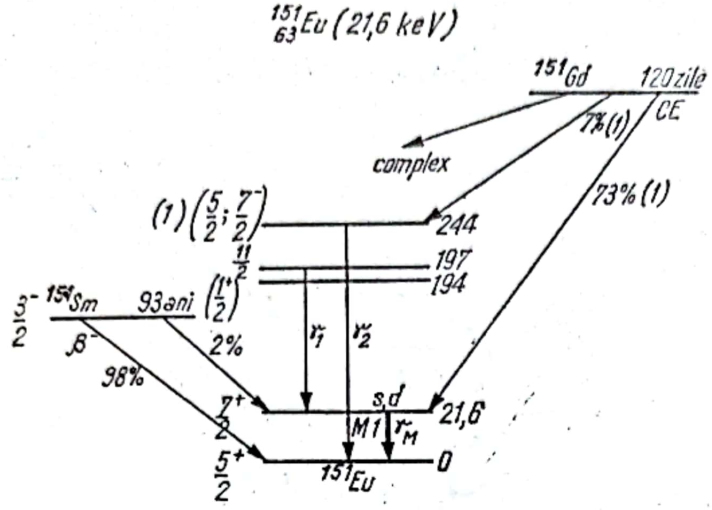


Fig. 26

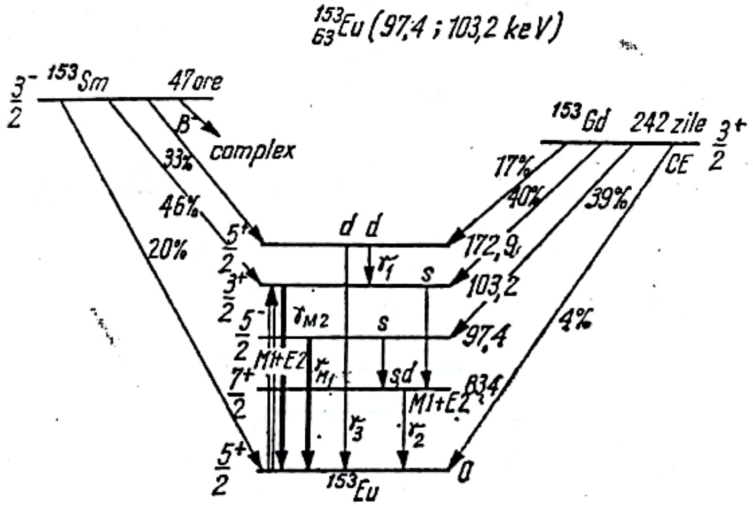


Fig. 27

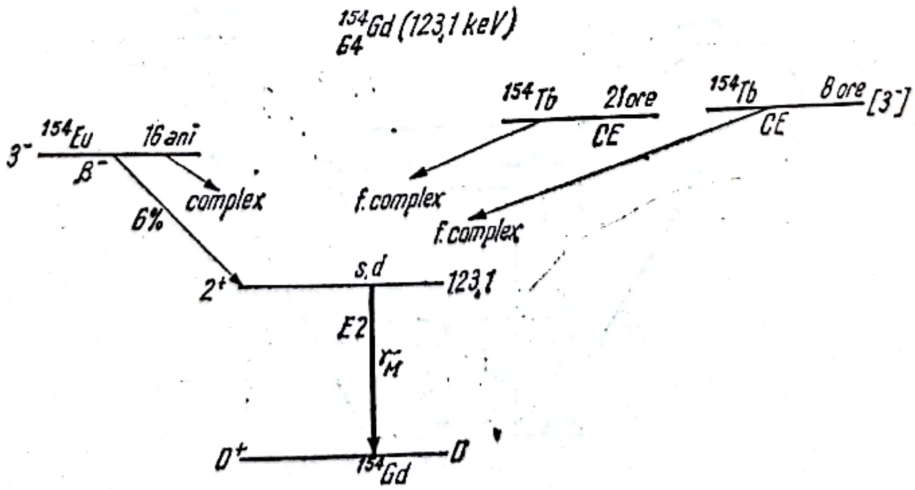


Fig. 28

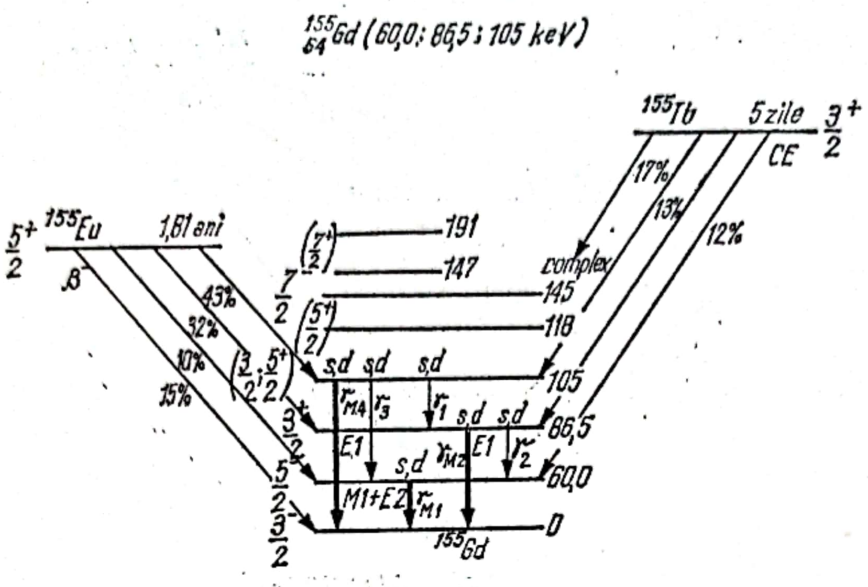


Fig. 29

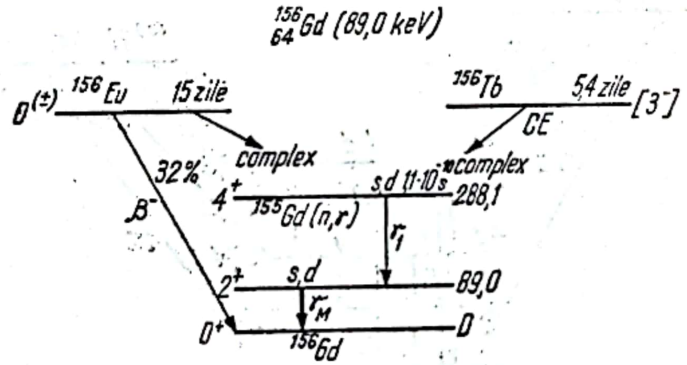


Fig. 30

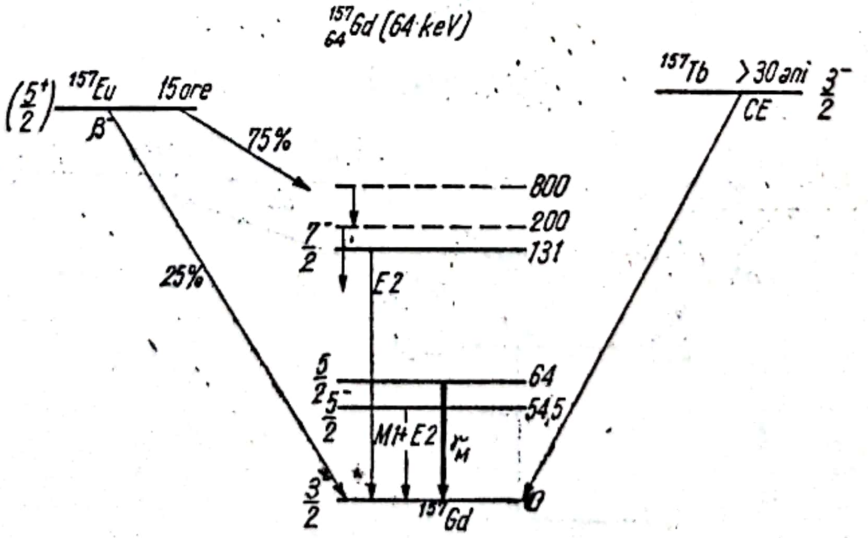


Fig. 31

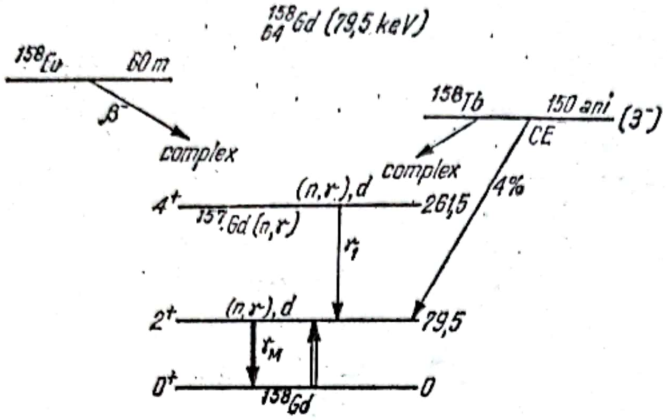


Fig. 32

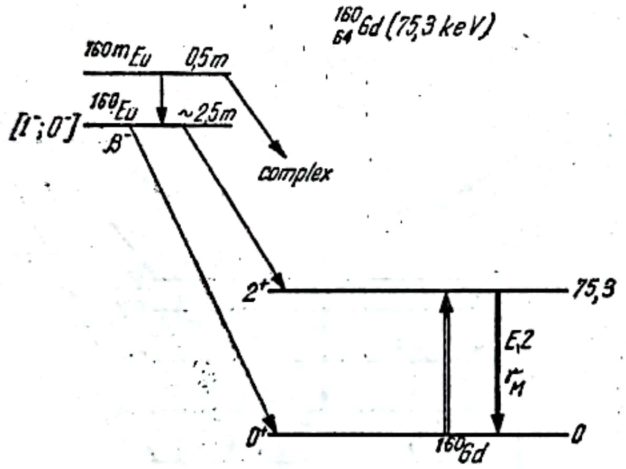


Fig. 33

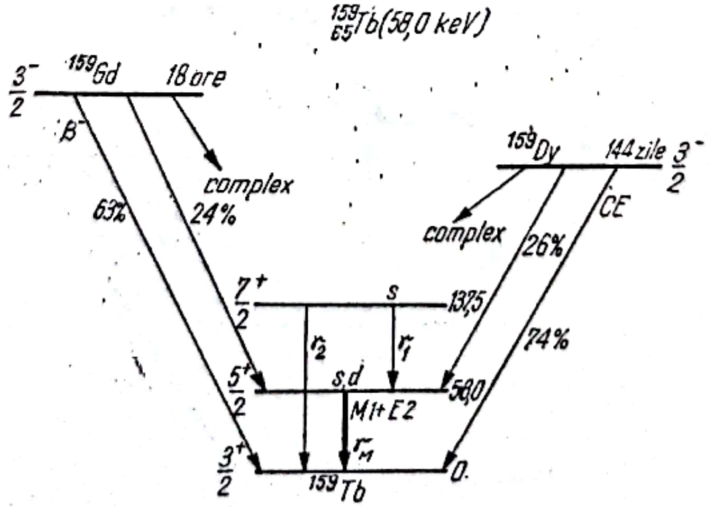


Fig. 34

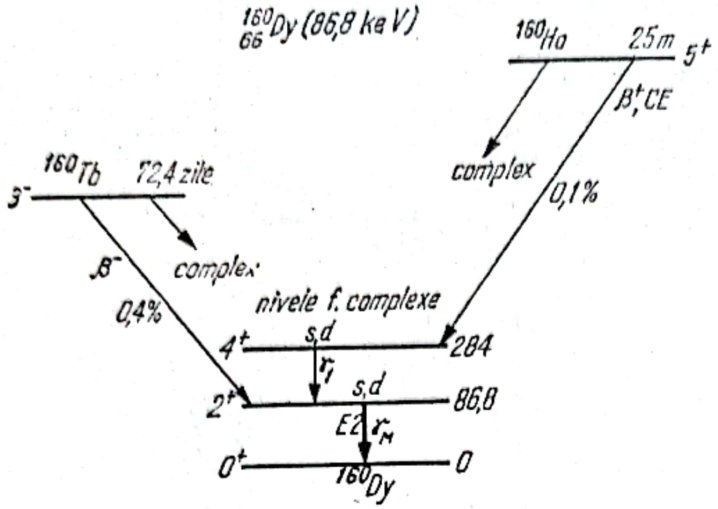


Fig. 35

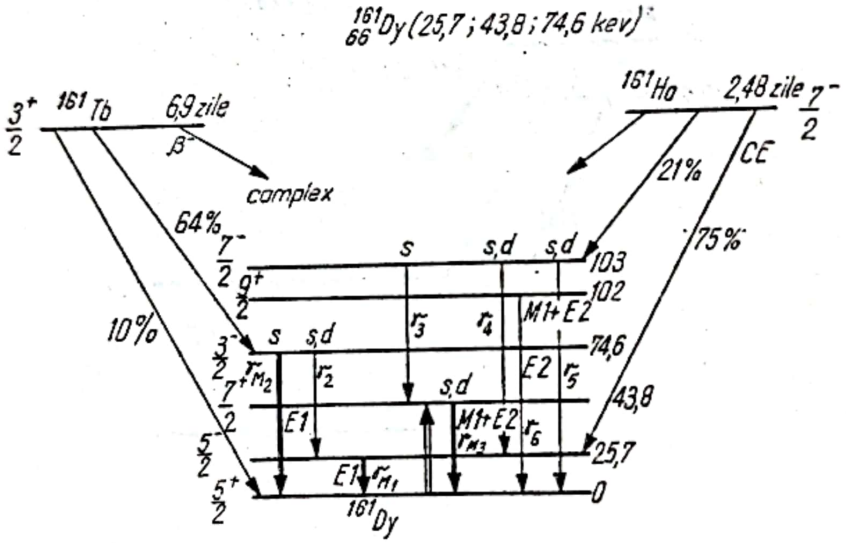


Fig. 36

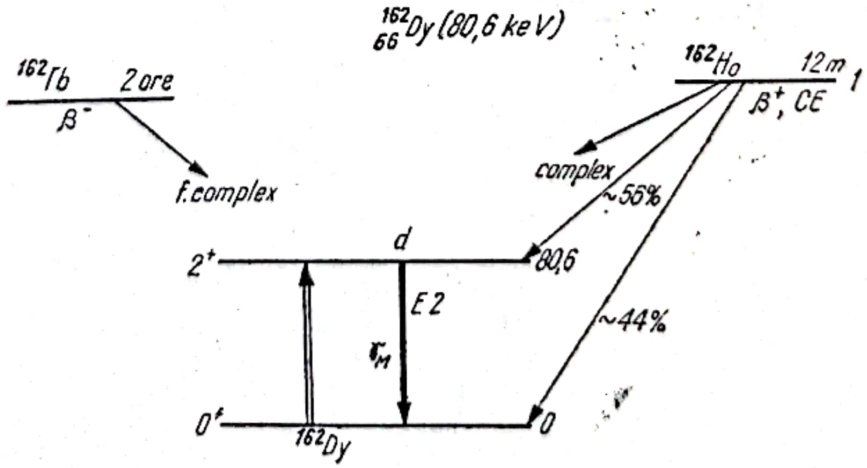


Fig. 37

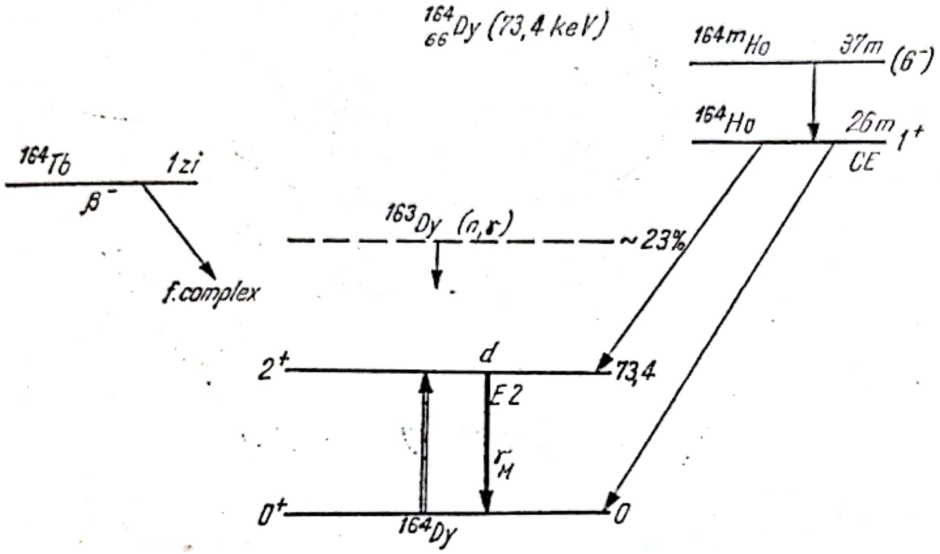

$^{164}_{66}Dy$ (73,4 keV)
^{164m}Ho 37m (6⁻)
^{164}Ho 26m 1⁺
CE
^{164}Tb 1zi
β⁻
^{163}Dy (n,γ) ~23%
f.complex
2⁺ d 73,4
E2
γ_M
0⁺ ^{164}Dy 0

Fig. 38

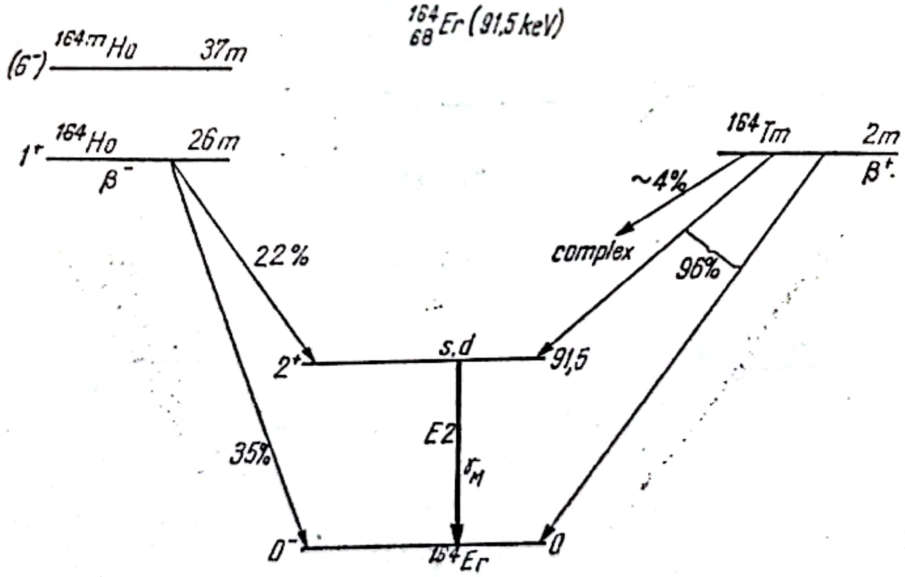

$^{164}_{68}Er$ (91,5 keV)
(6⁻) ^{164m}Ho 37m
1⁺ ^{164}Ho 26m
β⁻
^{164}Tm 2m
β⁺
~4%
22%
complex
96%
2⁺ s,d 91,5
E2
γ_M
35%
0⁻ ^{164}Er 0

Fig. 39

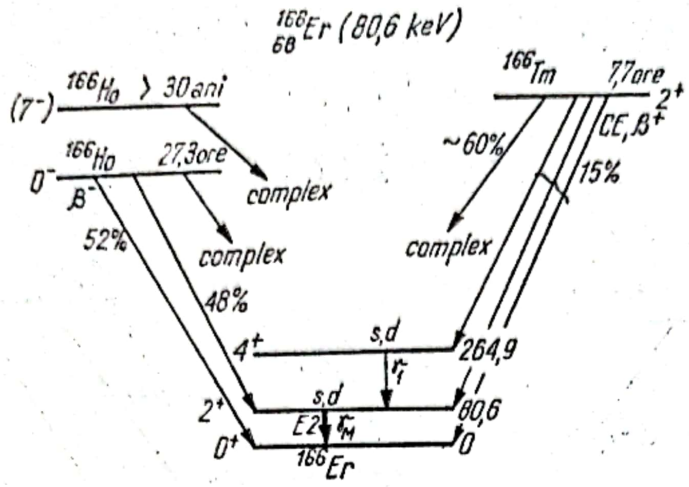


Fig. 40

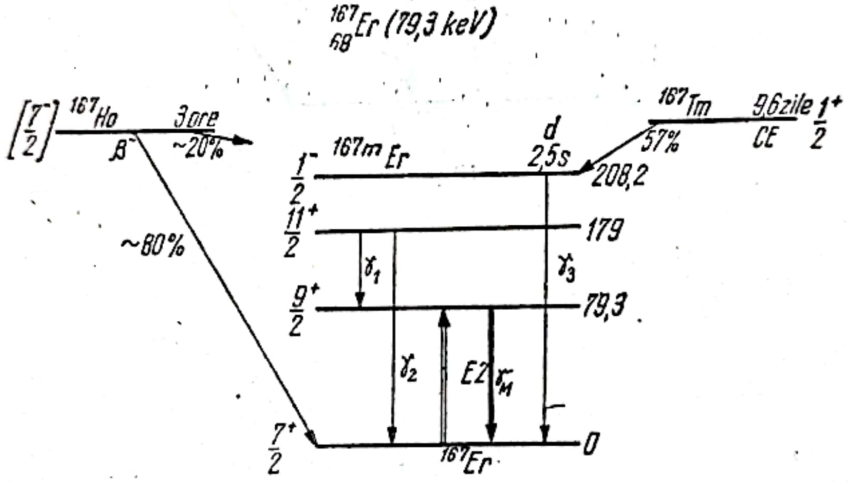


Fig. 41

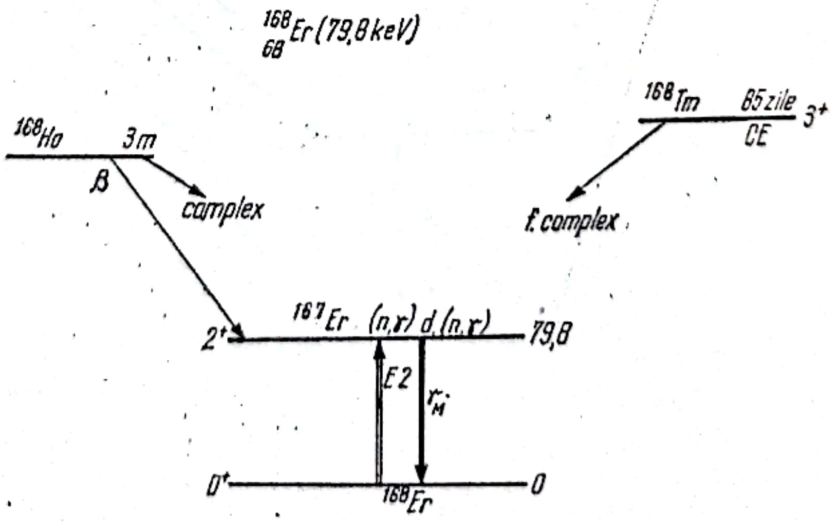


Fig. 42

Scanned with OKEN Scanner

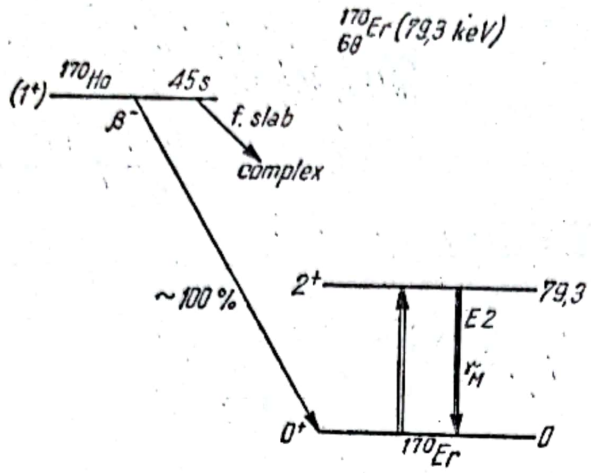


Fig. 43

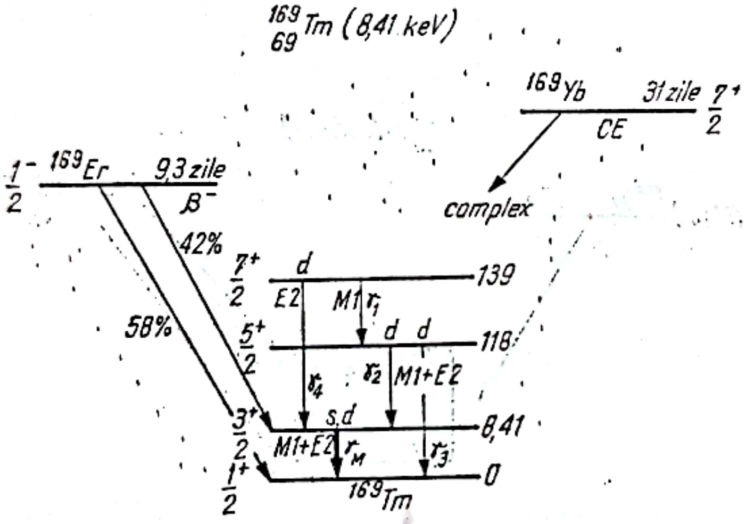


Fig. 44

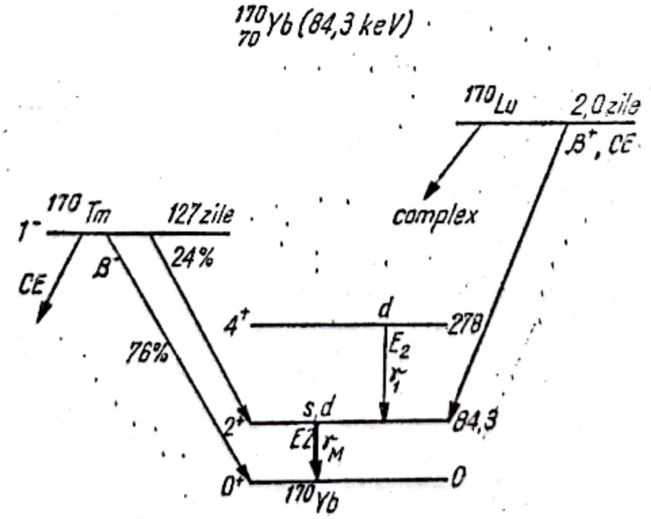


Fig. 45

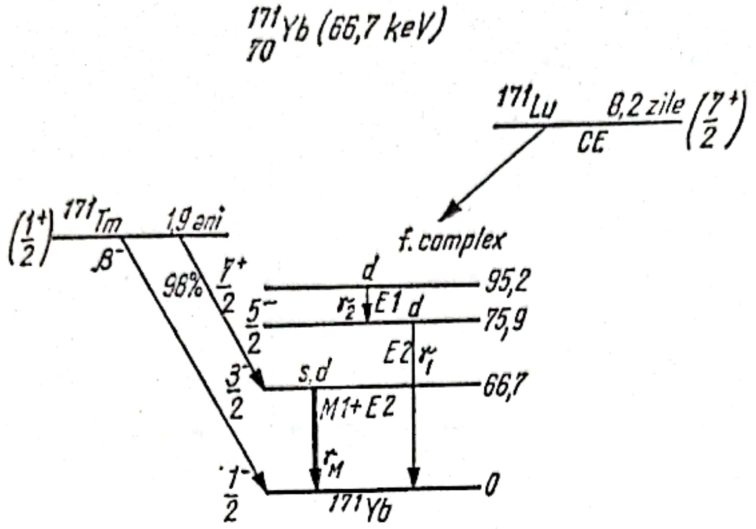


Fig. 46

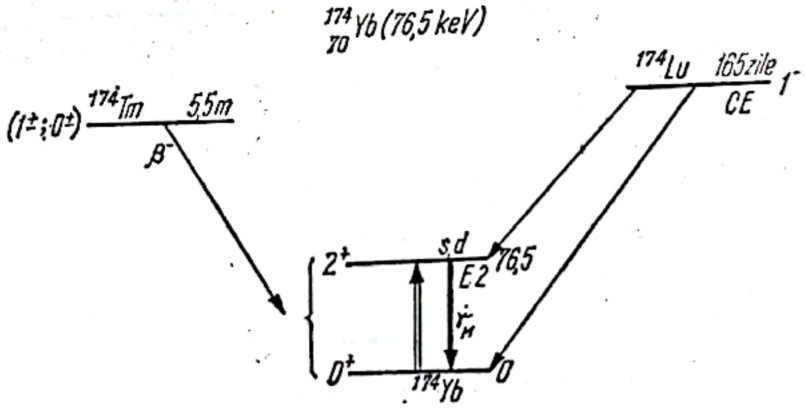


Fig. 47

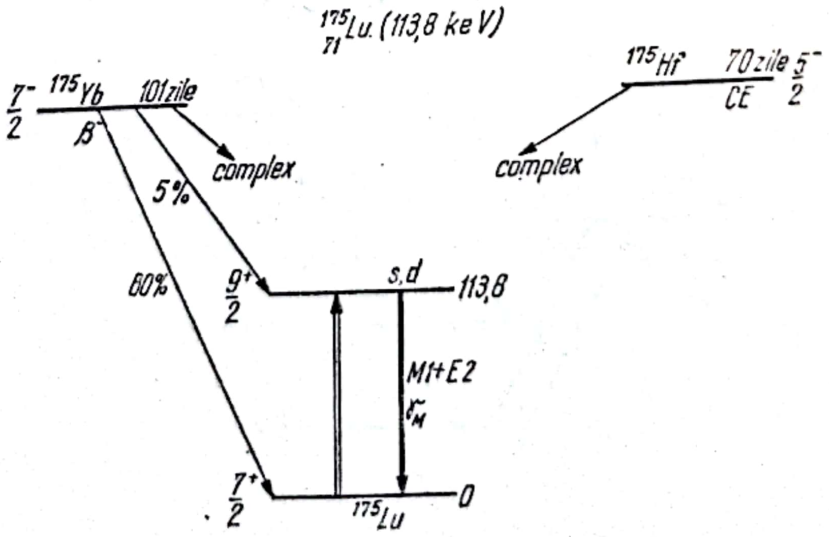


Fig. 48

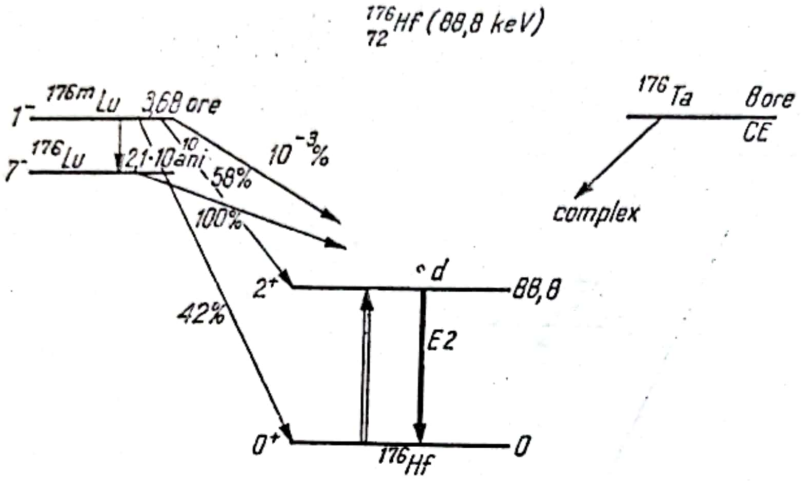

176Hf (88,8 keV)
72
1⁻
176mLu
3,68 ore
7⁻
176Lu
2,1·10¹⁰ ani
10⁻³%
58%
100%
42%
2⁺
d
88,8
E2
0⁺
0
176Hf
176Ta
8 ore
CE
complex

Fig. 49

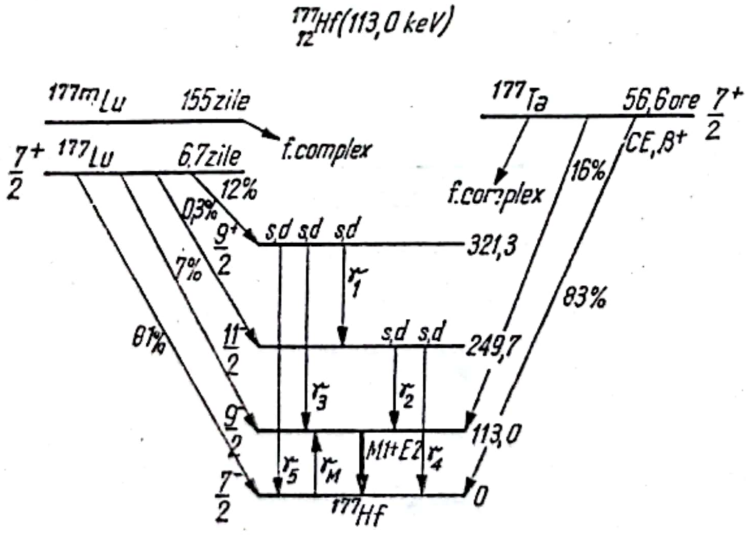

177Hf(113,0 keV)
72
177mLu
155 zile
f.complex
7/2⁺
177Lu
6,7 zile
12%
0,3%
9/2⁺
s.d s.d s.d
321,3
7%
r1
11/2⁻
s.d s.d
249,7
81%
r3
r2
9/2⁻
113,0
M1+E2
r5
rM
r4
7/2⁻
177Hf
0
177Ta
56,6 ore
7/2⁺
CE,β⁺
f.complex
16%
83%

Fig. 50

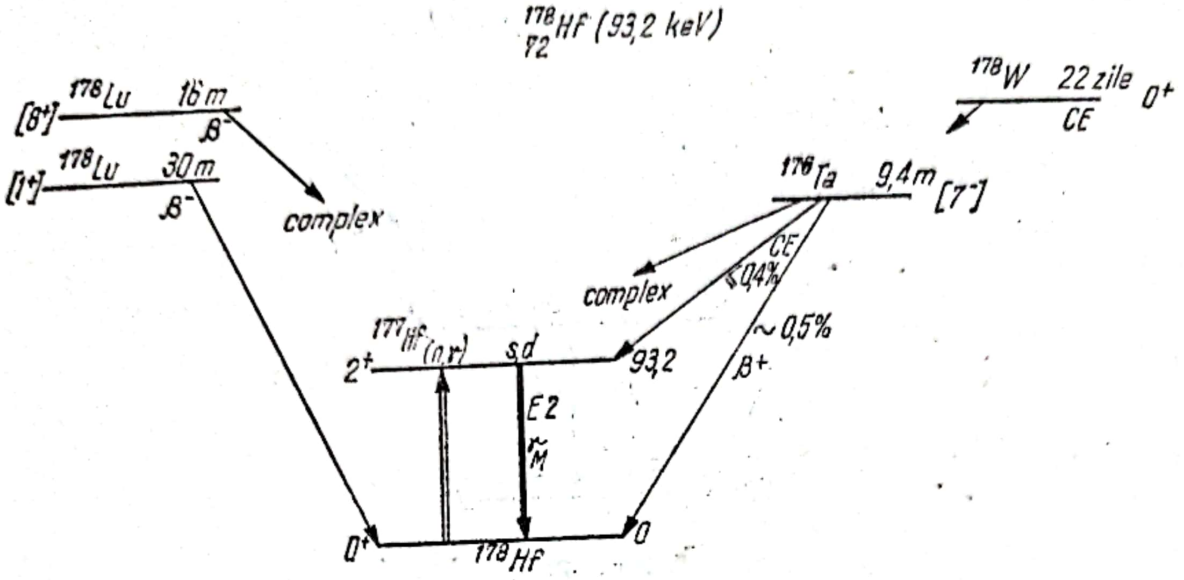
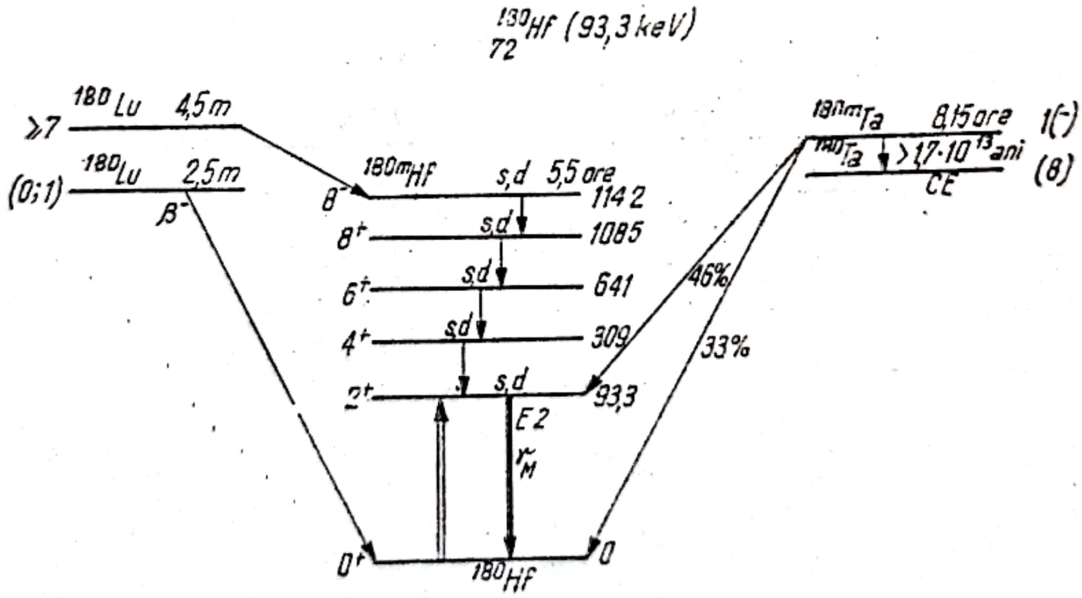
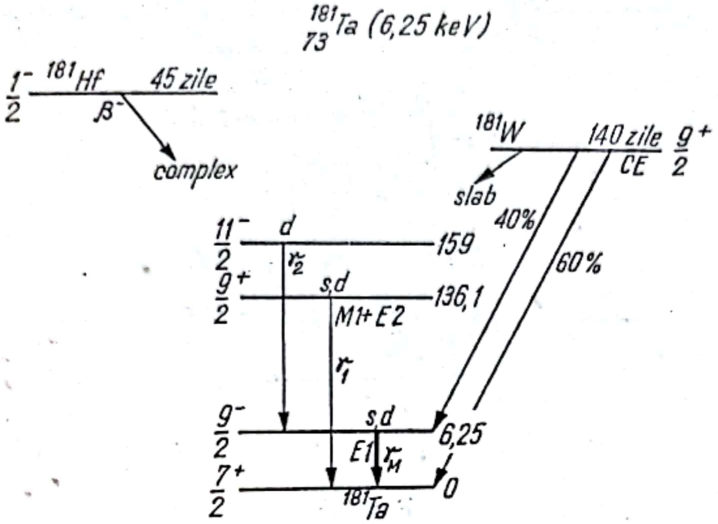


Fig. 51



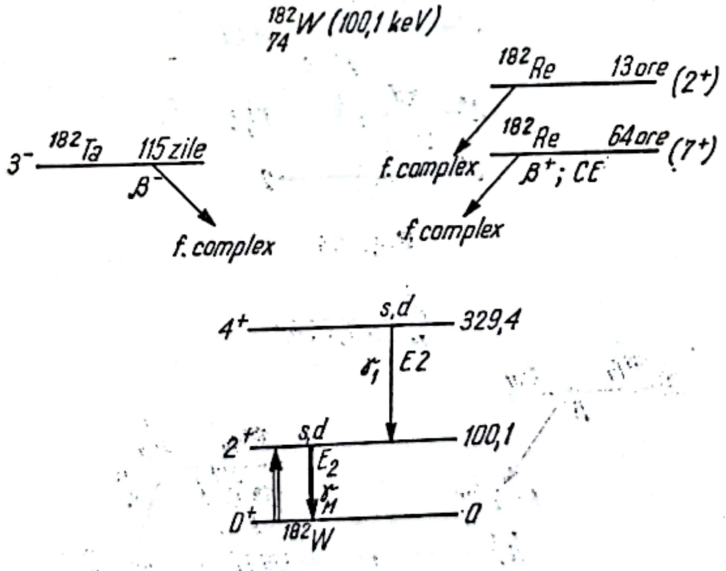
F.g. 52

Scanned with OKEN Scanner



$^{181}_{73}Ta$ (6,25 keV)
$\frac{1}{2}^-$ ^{181}Hf 45 zile
β^-
complex
^{181}W 140 zile $\frac{9}{2}^+$
CE
slab
40%
60%
$\frac{11}{2}^-$ d 159
γ_2
$\frac{9}{2}^+$ s,d 136,1
M1+E2
γ_1
$\frac{9}{2}^-$ s,d 6,25
E1 γ_M
$\frac{7}{2}^+$ 0
^{181}Ta

Fig. 53



$^{182}_{74}W$ (100,1 keV)
^{182}Re 13 ore (2+)
^{182}Re 64 ore (7+)
β^+; CE
f. complex
f. complex
3^- ^{182}Ta 115 zile
β^-
f. complex
4^+ s,d 329,4
γ_1 E2
2^+ s,d 100,1
E_2
γ_M
0^+ 0
^{182}W

Fig. 54

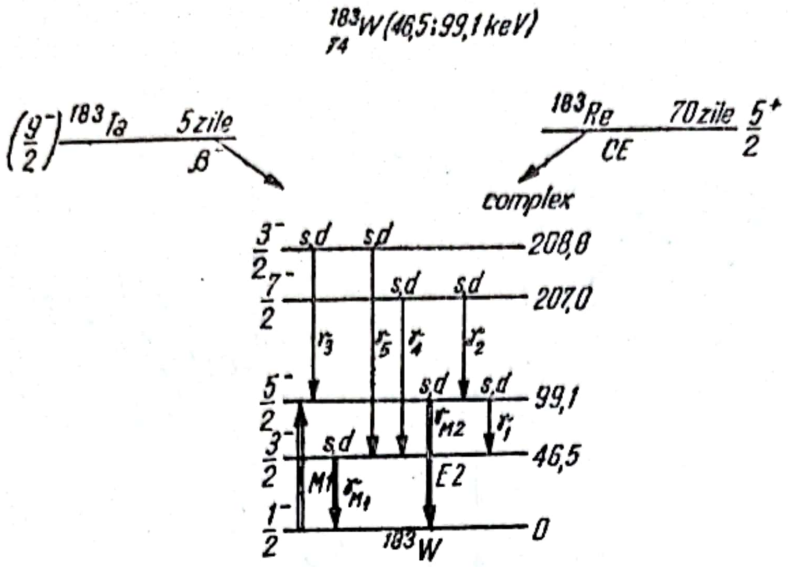


Fig. 55

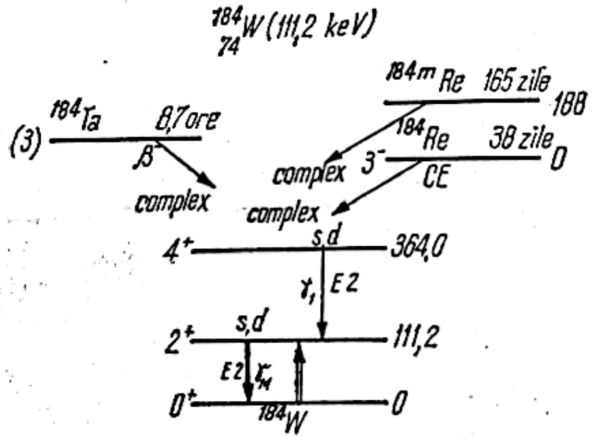


Fig. 56

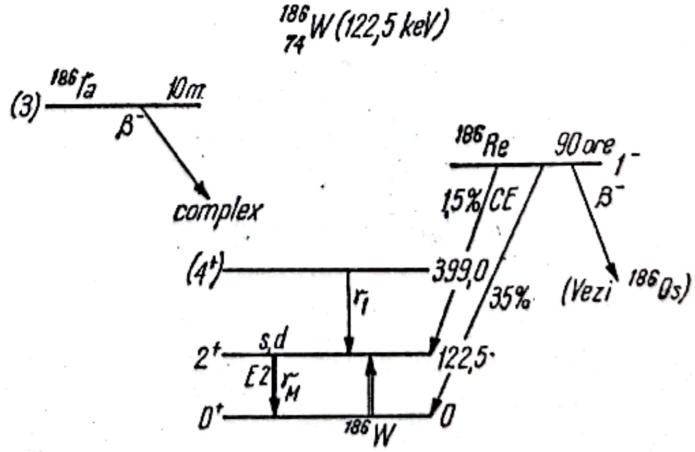


Fig. 57

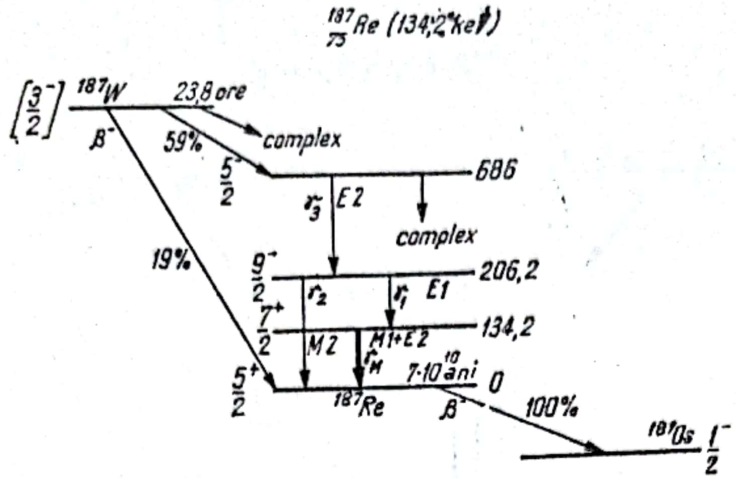


Fig. 58

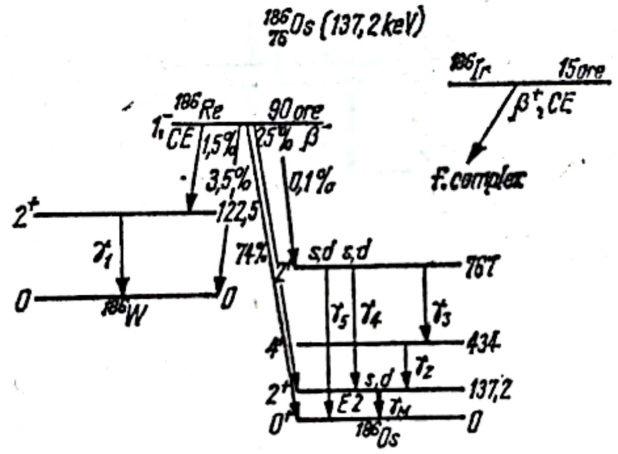


Fig. 59

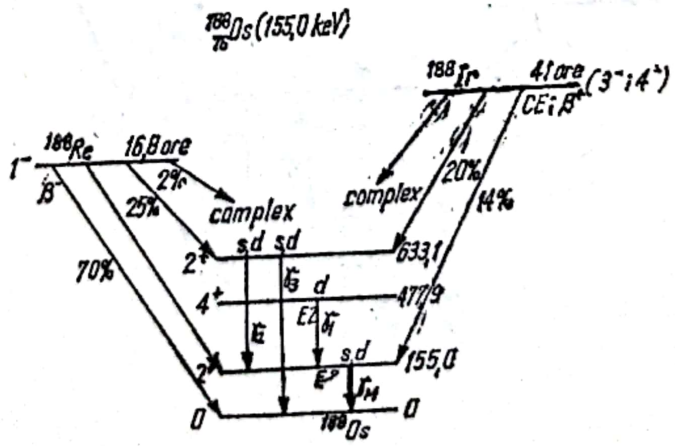


Fig. 60

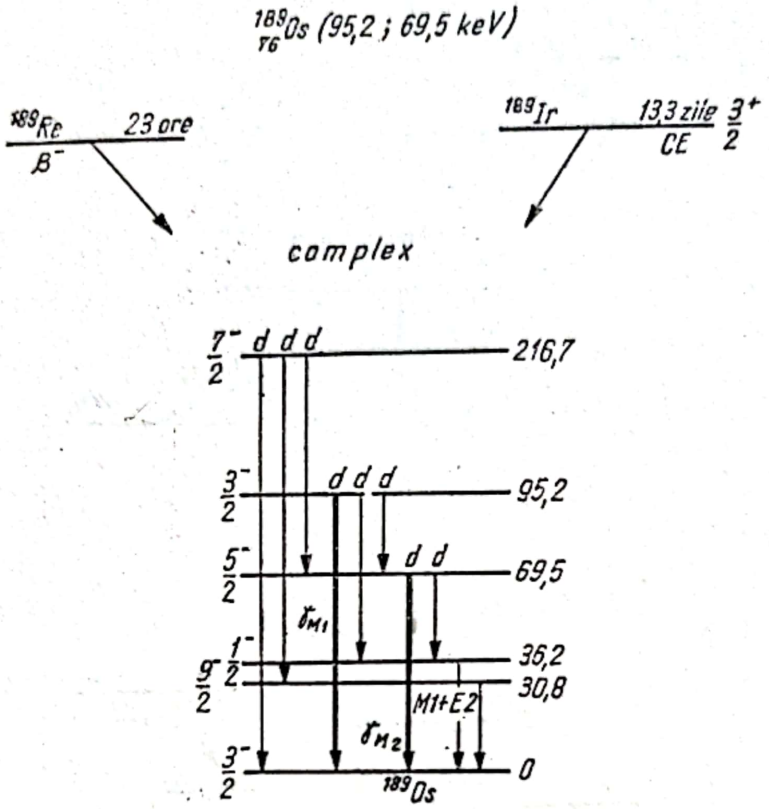


Fig. 61

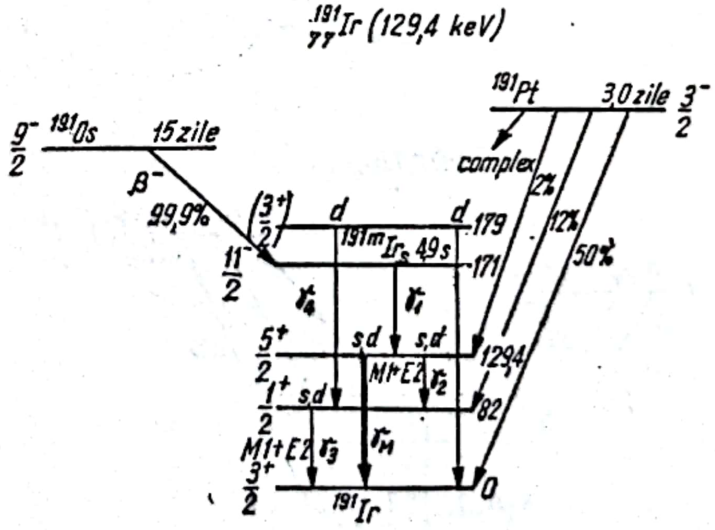


Fig. 62

Scanned with OKEN Scanner

$^{193}_{77}Ir$ (73 keV)

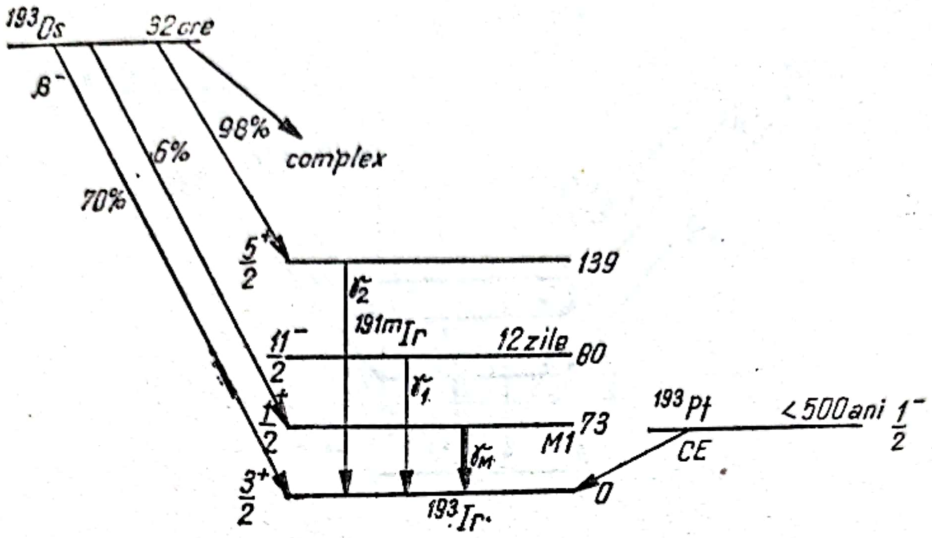


Fig. 63

$^{195}_{78}Pt$ (98,8 ; 129 keV)

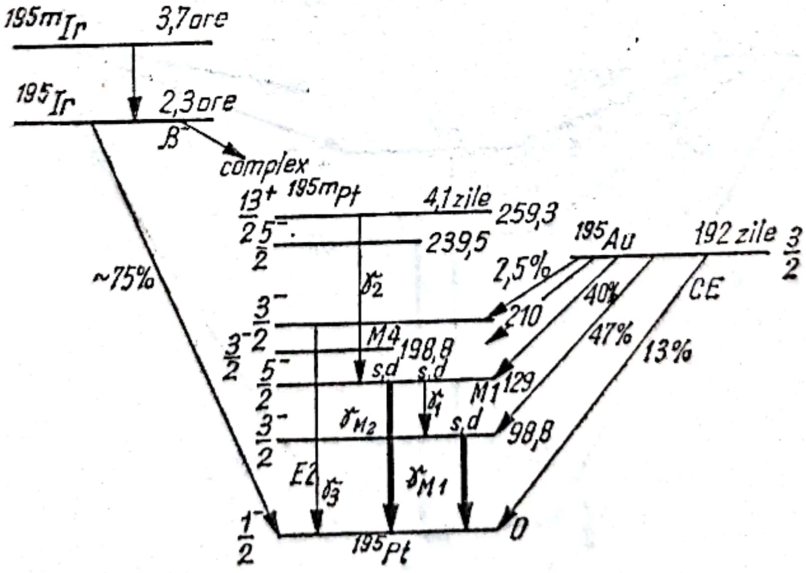
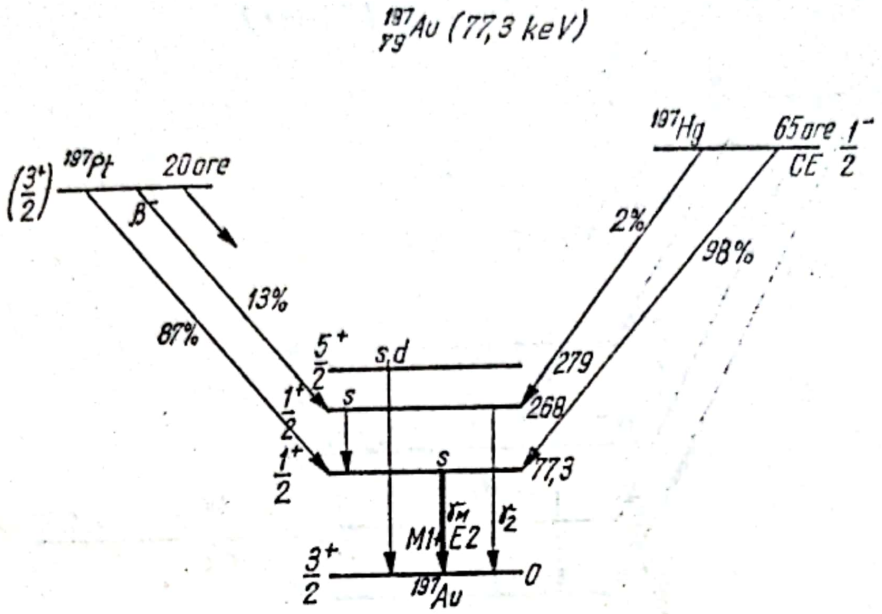
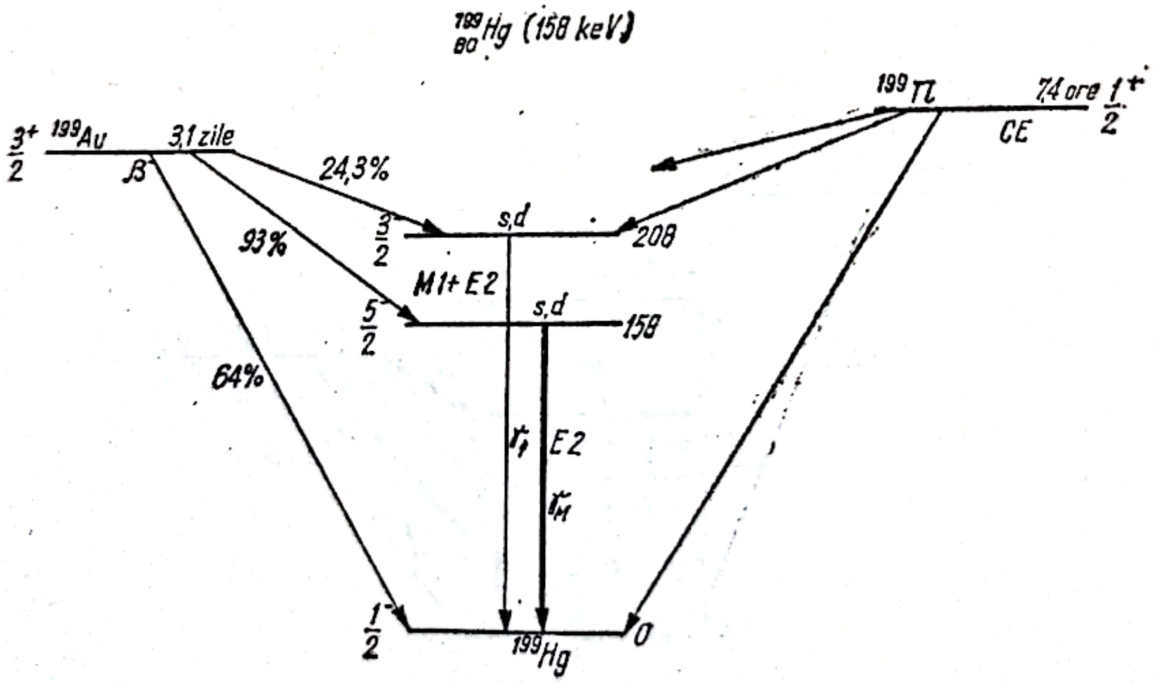


Fig. 64



$^{197}_{79}Au$ (77,3 keV)
^{197}Pt
20 ore
β^-
13%
87%
^{197}Hg
65 ore
CE
2%
98%
s,d
s
279
268
77,3
M1+E2
^{197}Au
0

Fig. 65



$^{199}_{80}Hg$ (158 keV)
^{199}Au
3,1 zile
β^-
24,3%
93%
64%
s,d
208
M1+E2
158
E2
^{199}Hg
0
^{199}Tl
7,4 ore
CE

Fig. 66

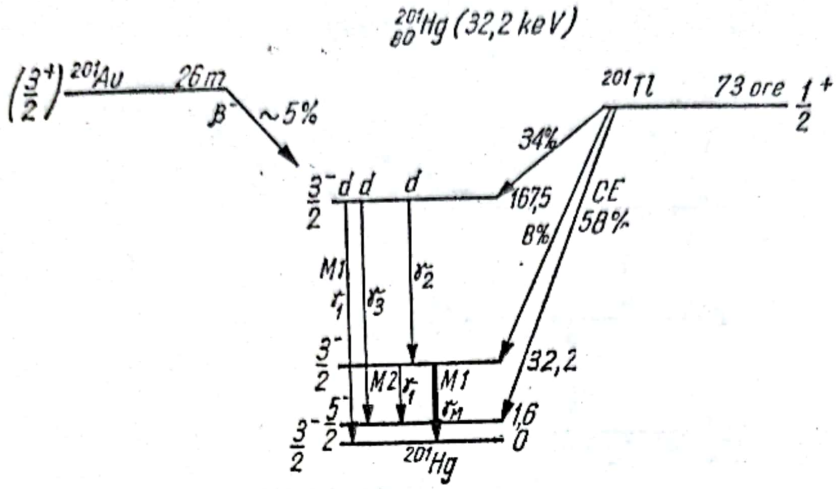

$^{201}_{80}Hg$ (32,2 keV)
$(\frac{3}{2}^+)$ ^{201}Au 26 m
β^- ~5%
^{201}Tl 73 ore $\frac{1}{2}^+$
34%
CE 58%
8%
1675
$\frac{3}{2}^-$ d d d
M1 γ_1 γ_3 γ_2
$\frac{3}{2}^-$
32,2
M2 γ_1 M1 γ_M
$\frac{5}{2}^-$
1,6
$\frac{3}{2}^-$
0
^{201}Hg

Fig. 67

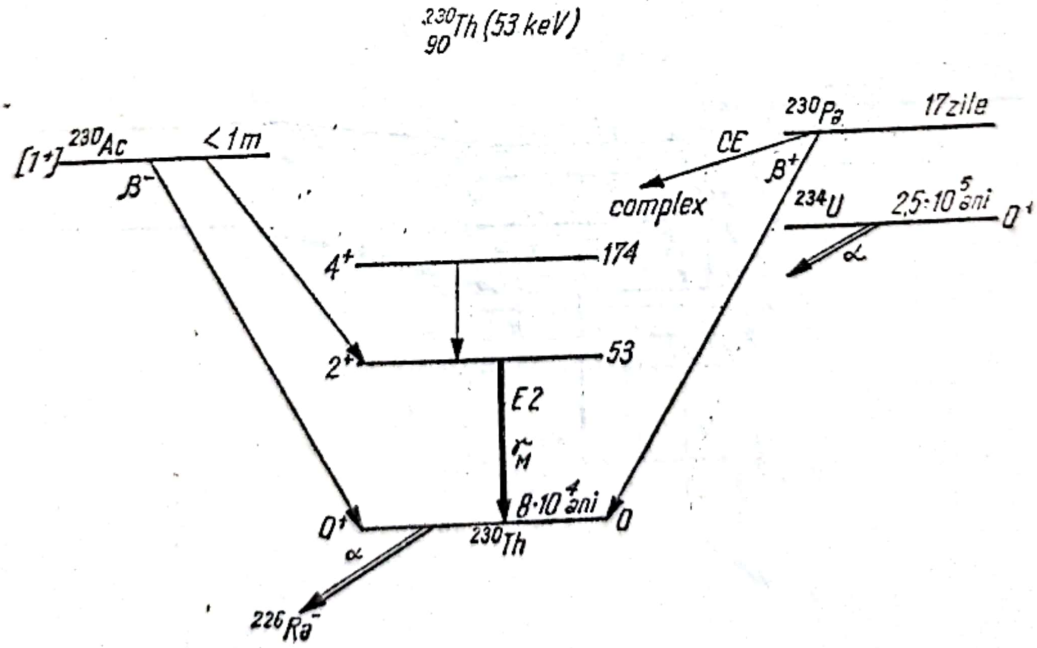

$^{230}_{90}Th$ (53 keV)
^{230}Pa 17zile
CE
β^+
complex
^{234}U $2,5 \cdot 10^5$ ani 0^+
α
[1+] ^{230}Ac < 1m
β^-
4^+ 174
2^+ 53
E2
γ_M
$8 \cdot 10^4$ ani
0^+ 0
^{230}Th
α
^{226}Ra

Fig. 68

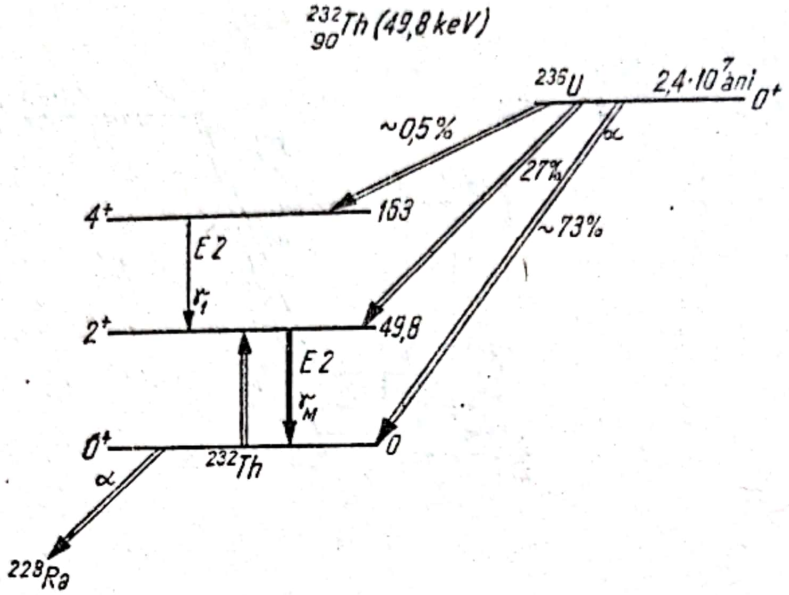

232 90 Th (49,8 keV)
235 U
2,4·10 7 ani
0+
~0,5%
27%
~73%
4+
163
E2
2+
49,8
E2
0+
232 Th
0
α
228 Ra

Fig. 69

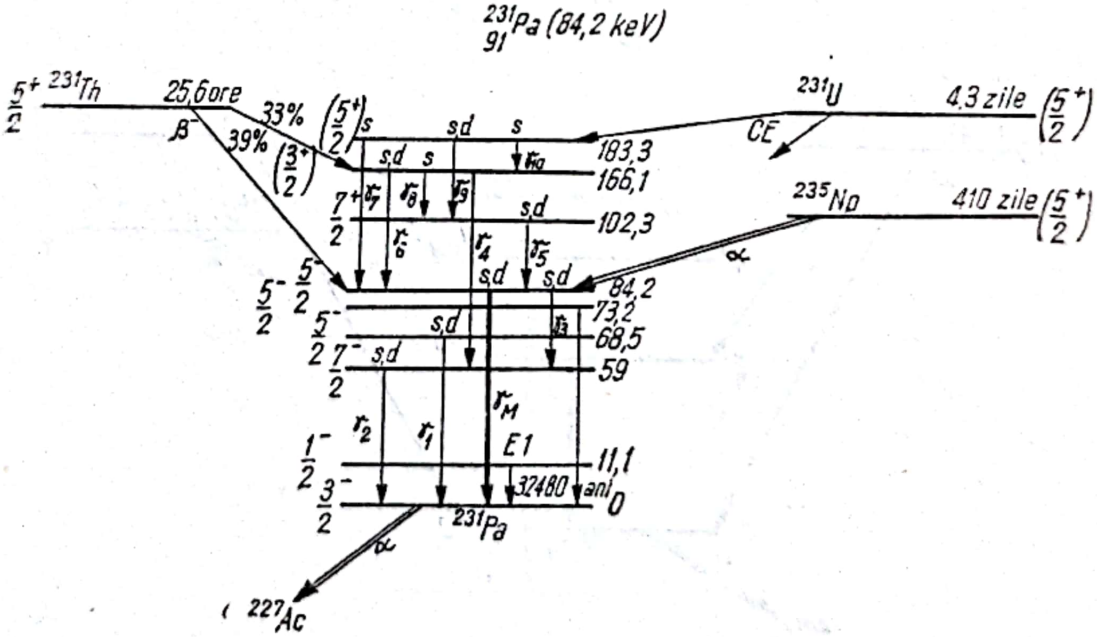

231 91 Pa (84,2 keV)
5/2+ 231 Th
25,6 ore
β⁻
33%
39%
(5/2+)
(3/2+)
s
s.d
183,3
166,1
102,3
84,2
73,2
68,5
59
11,1
0
231 U
4,3 zile
(5/2+)
CE
235 Np
410 zile
(5/2+)
α
E1
32480 ani
231 Pa
227 Ac

Fig. 70

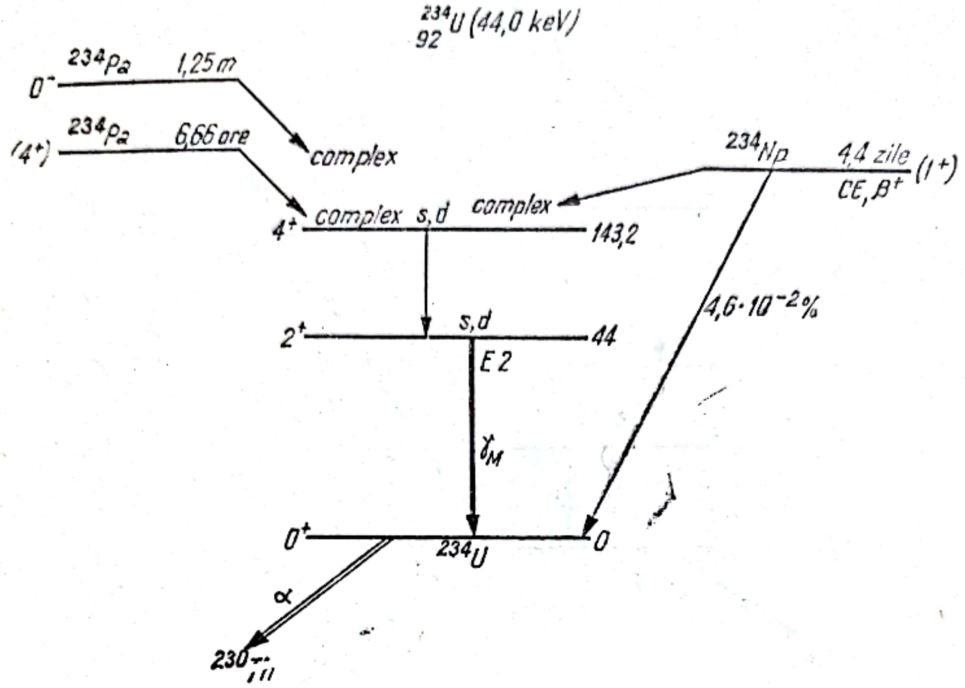

234 92 U (44,0 keV)
0⁻ 234 Pa 1,25 m
(4⁺) 234 Pa 6,66 ore
complex
234 Np 4,4 zile (1⁺)
CE, β⁺
4⁺ complex s,d complex 143,2
4,6·10⁻²%
2⁺ s,d 44
E 2
γM
0⁺ 234 U 0
α
230 90 Th

Fig. 71

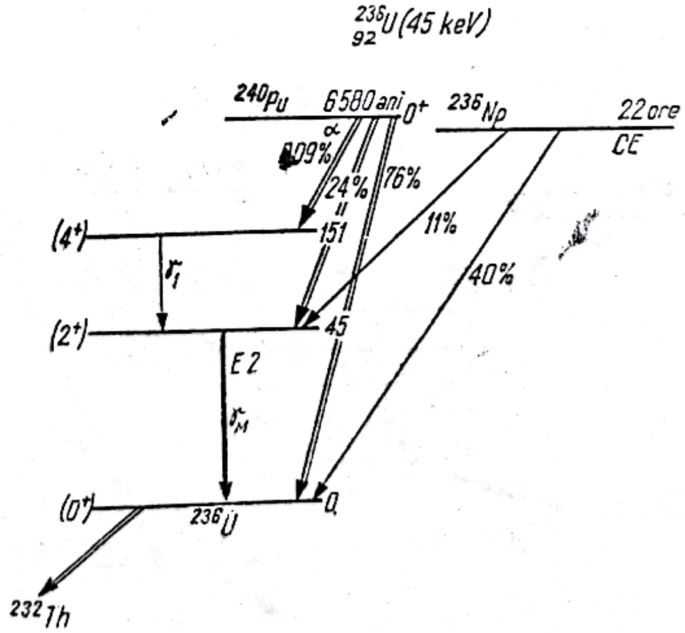
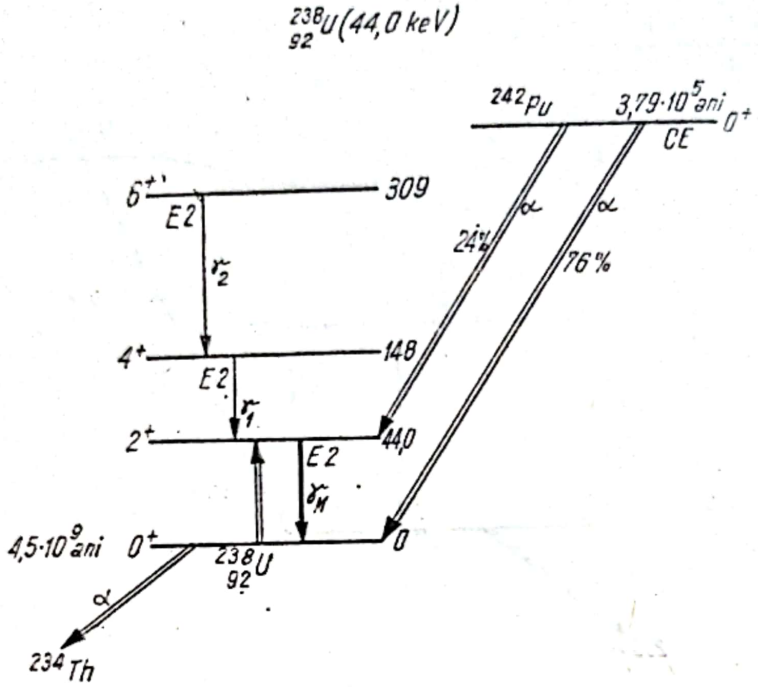
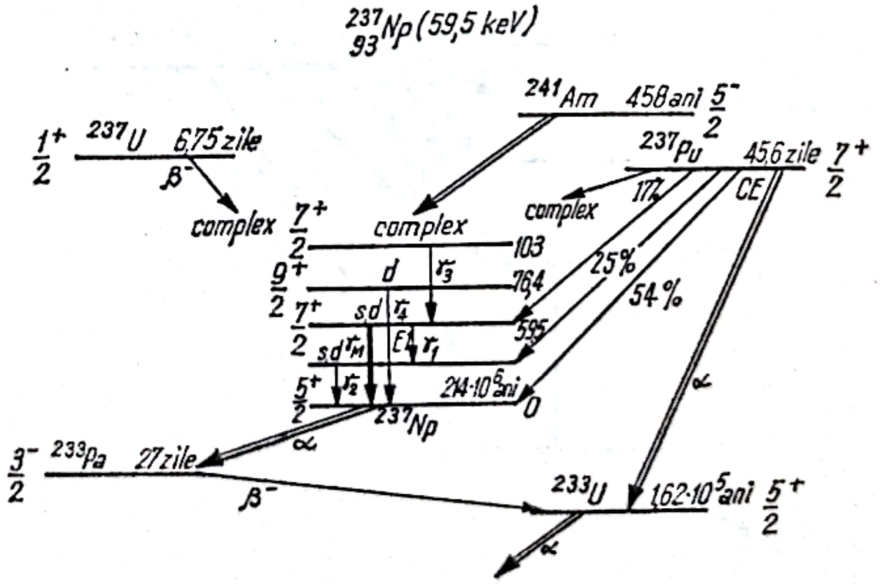

236 92 U (45 keV)
240 Pu 6580 ani 0⁺
236 Np 22 ore
CE
α
0,09%
24%
76%
11%
40%
(4⁺) 151
γ1
(2⁺) 45
E 2
γM
(0⁺) 236 92 U 0
232 90 Th

Fig. 72



$^{238}_{92}U$ (44,0 keV)
^{242}Pu
3,79·10^5 ani
0$^+$
CE
6$^+$
309
E2
γ_2
24%
76%
4$^+$
148
E2
γ_1
2$^+$
44,0
E2
γ_M
4,5·10^9 ani
0$^+$
$^{238}_{92}U$
0
^{234}Th

Fig. 73



$^{237}_{93}Np$ (59,5 keV)
^{241}Am
458 ani
5$^-$/2
1$^+$/2
^{237}U
6,75 zile
β$^-$
complex
7$^+$/2
complex
103
9$^+$/2
d
76,4
7$^+$/2
sd
59,5
sd
E1
5$^+$/2
214·10^6 ani
0
^{237}Np
^{237}Pu
45,6 zile
7$^+$/2
CE
complex
17%
25%
54%
3$^-$/2
^{233}Pa
27 zile
β$^-$
^{233}U
1,62·10^5 ani
5$^+$/2

Fig. 74

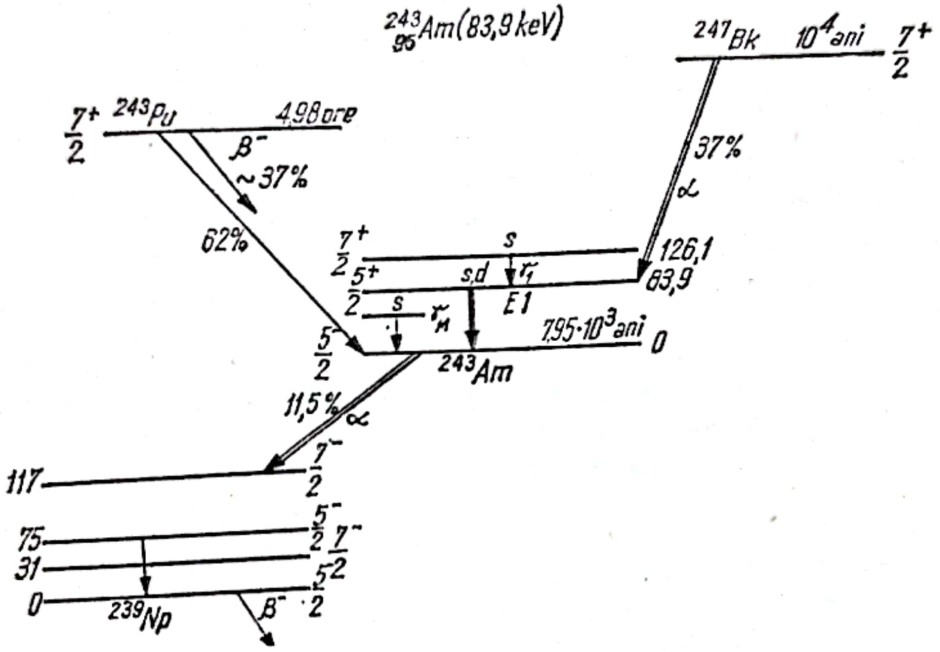

$^{243}_{95}Am(83,9\,keV)$
^{247}Bk 10^4ani $\frac{7^+}{2}$
$\frac{7^+}{2}$ ^{243}Pu 4,98ore
β^-
~37%
62%
37%
α
$\frac{7^+}{2}$ s
$\frac{5^+}{2}$ s,d r_1 126,1
$\frac{5^-}{2}$ s r_M E1 83,9
$\frac{5^-}{2}$ ^{243}Am $7,95\cdot10^3$ani 0
11,5% α
117 $\frac{7^-}{2}$
75 $\frac{5^-}{2}$
31 $\frac{7^-}{2}$
0 $\frac{5^-}{2}$
^{239}Np
β^-

Fig. 75

THE MÖSSBAUER EFFECT AND ITS APPLICATIONS

BY

DĂNILĂ BARB

ABSTRACT

The Mössbauer effect (or nuclear gamma resonance) discovered in 1958 by R. L. Mössbauer represents in its actual form a new spectroscopic method based on the emission, absorption or scattering of the gamma rays when the nuclei are embedded in solids. This nuclear method of investigation of the condensed state led to many applications in nuclear physics, solid state physics, chemistry, metallurgy, biophysics, etc.

In this book, the physical principles as well as the application in different fields of the Mössbauer effect are presented.

Chapter I contains an elementary description of the recoilless emission and absorption phenomena of low energy gamma rays of the nuclei embedded in solids, the classical and quantum interpretation of these phenomena and the main applications of the Mössbauer effect.

Chapter II is devoted to the experimental methods used in Mössbauer spctrometry, containing the description of the main components of a Mössbauer equipment (sources, absorbers, driving systems, detectors as well as the description of some peculiar spectrometers and the use of the computers in Mössbauer spectrometry.

The following two chapters (III and IV) deal with the theoretical problems of the Mössbauer effect. The quantum theory of the Mössbauer effect and the theory of the electric and magnetic hyperfine interactions are given. The origin of the electric field gradient and the nature of the magnetic field at the Mössbauer nucleus are discussed. The problems of the exploitation of the information contained in the Mössbauer spectra and the determination of the intensities of the Mössbauer transitions in the case of hyperfine interactions are widely presented.

Chapter V deals with the problems of Mössbauer line shape and relaxation phenomena, analysing the influence of the fluctuating hyperfine fields on the structure of the Mössbauer spectra on the basis of stochastic theory. The different particular cases are considered : the determination of the emission probability of the gamma rays when the nucleus is subjected to the action of a fluctuating magnetic field, fluctuating electric field gradient and to the simultaneously action of these two fluctuating fields.

The following chapters of the book are devoted to different applications of the Mössbauer effect : in nuclear physics (Chapter VI), solid state physics (Chapter VII), physical metallurgy (Chapter VIII), chemistry (Chapter IX), biophysics (Chapter X), other applications (Chapter XI).

Scanned with OKEN Scanner

Chapter VI after some considerations on the nuclear models, examples of the obtaining of nuclear information regarding the differences in the nuclear charge radius, nuclear quadrupole moments and nuclear magnetic moments are given.

The most extensive Chapter — the VIIth, deals with the application of the Mössbauer effect in solid state physics. Using recently appeared papers, the following applications of the Mössbauer effect are considered : the investigation of the properties of metals and alloys (iron, tin, nickel, rare earth, actinides), intermetallic compounds (Fe-Sn, Fe — rare earth, Sn — rare earth, rare earths), ferrites (single spinelic ferrites, spinelic ferrites with substituted atoms, garnet structure ferrites), radiation damage in solids, atomic motion in solids. Regarding the last subject attention is given to the Mössbauer effect investigations of impurity atoms, phase transition of ferroelectrics and magnetic materials, temperature shift of the Mössbauer line and atomic diffusion in solids.

In Chapter VIII some examples of application of the Mössbauer effect in physical metallurgy are given, particularly regarding the investigation of the properties of steels by identification of the different phases and determination of the magnetic field at the iron nuclei.

In Chapters IX and X examples of using of the Mössbauer spectrometry to coordination chemistry, investigation of the organometallic compounds and the investigation of biological molecules are given.

The last Chapter (XI) deals with some more particular applications of the Mössbauer effect (for instance the verification of some consequences of the theory of relativity) and with the future perspectives of application of the Mössbauer effect in different fields.

The book contains also two useful Appendices : tables for computing Debye-Waller factors (Appendix I) and some Mössbauer isotopes parameters and the simplified nuclear schemes of the Mössbauer nuclei (Appendix II).

The book is intended to advanced students of the physics and chemistry faculties and of some divisions of the Polytechnic Institutes, to those reading for the doctorial degree as well as to scientific researches in physics, chemistry, metallurgy, biophysics, etc.

Scanned with OKEN Scanner

TABLE OF CONTENTS

Page

Chapter 1. Recoilless low energy gamma-ray emission and absorption phenomena

1.1. Introduction 13
1.2. Cross-section for resonance processes 17
1.3. Mössbauer's experiments 20
1.4. Recoilless gamma-ray transition. Quantum mechanical nature of the Mössbauer effect 22
1.5. Classical interpretation of the free-recoil Mössbauer fraction 27
1.6. Free-recoil Mössbauer fraction for some simple lattice models 31
1.7. Applications of the Mössbauer effect 34
References 36

Chapter 2. Experimental methods of the Mössbauer effect

2.1. Measuring principle of the Mössbauer effect 37
2.2. Preparation and features of the gamma sources 38
2.3. Mössbauer absorbers. Determination of the f factor 44
2.4. Source-absorber velocity driver systems 47
2.5. Resonant gamma ray detection 51
2.6. Mössbauer spectrometers 54
2.6.1. General remarks. The using of multichannel analyzers 54
2.6.2. Constructive aspects of the Mössbauer spectrometers 56
2.6.3. Special Mössbauer spectrometers 59
2.6.4. Accuracy and calibration of the Mössbauer spectrometers 62
2.7. Scattering arrangements 64
2.8. Using of the computers in Mössbauer spectrometry 66
References 69

Chapter 3. Quantum theory of the Mössbauer effect

3.1. Quantum system involved in Mössbauer effect 71
3.1.1. Lattice vibrations quantization 72
3.1.2. Electromagnetic radiation quantization 75
3.1.3. Electromagnetic field-nuclei interaction 77
3.2. Emission and absorption probability 80
3.3. Scattering probability 87
3.4. The Debye-Waller factor 93
3.5. The structure of the Mössbauer spectra 96
References 102

Scanned with OKEN Scanner

Page

Chapter 4. Hyperfine interactions in the Mössbauer effect

4.1. Introduction . . . 103
4.1.1. Electrical multipoles . . . 103
4.1.2. Magnetical multipoles . . . 105
4.2. Electric and magnetic interaction of the nucleus with its vecinity . 107
4.2.1. Electric interaction . . . 108
4.2.2. Magnetic interaction . . . 115
4.3. Eigenvalues and eigenfunctions of the perturbated nuclear levels. . 116
4.4. Hyperfine structures parameters obtained from Mössbauer spectra . 128
4.4.1. Isomer shift . . . 128
4.4.2. Quadrupole hyperfine splitting. The origin of the electric field gradient at the nucleus . . . 132
4.4.3. Magnetic hyperfine splitting. The origin of the magnetic field at the nucleus . . . 139
4.5. The intensities of the Mössbauer transitions in the case of hyperfine interactions . . . 142
4.5.1. Emission probability . . . 143
4.5.2. Absorption probability . . . 150
4.5.3. Applications of the intensity formulae for the $\frac{3}{2}^- \rightarrow \frac{1}{2}^-$ transitions. . 152
References . . . 158

Chapter 5. Mössbauer line shape and relaxation phenomena

5.1. Mössbauer line shape . . . 161
5.2. Relaxation phenomena . . . 165
5.3. Influence of the fluctuating hyperfine fields on the structure of the Mössbauer spectra . . . 167
5.3.1. Some examples of the application of the stochastic theory . . . 175
5.4. Influence of the macroscopic properties on the Mössbauer line shape 186
References . . . 190

Chapter 6. Nuclear information obtained from Mössbauer measurements

6.1. Introduction . . . 193
6.2. Nuclear models . . . 194
6.2.1. The drop model . . . 194
6.2.2. The shell model . . . 196
6.2.3. The rotational model . . . 202
6.2.4. The unified model . . . 211
6.3. Nuclear information from ΔR . . . 213
6.4. Nuclear quadrupole moments . . . 221
6.5. Data regarding the nuclear magnetic moments. . . . 223
References . . . 228

Chapter 7. Application of the Mössbauer effect to solid-state physics

7.1. Application to metals and alloys . . . 231
7.1.1. Introduction . . . 231
7.1.2. Mössbauer effect of iron and iron alloys . . . 233

Scanned with OKEN Scanner

Page

7.1.3. Mössbauer effect of tin and tin alloys 243
7.1.4. Mössbauer effect of nickel and nickel alloys 247
7.1.5. Mössbauer effect in rare earth 250
7.1.6. Mössbauer effect in actinides 256
7.2. Investigations of some intermetallic compounds 257
7.2.1. Mössbauer effect in FeSn system 257
7.2.2. Mössbauer effect in Fe-rare earth intermetallic compounds 266
7.2.3. Mössbauer effect in Sn-rare earth intermetallic compounds 268
7.2.4. Mössbauer effect in rare earths intermetallic compounds 271
7.3. Mössbauer investigations of spinelic ferrites and garnets 275
7.3.1. The magnetic ordering in ferrimagnetics 275
7.3.2. Hyperfine fields in spinelic ferrites and garnets 277
7.3.3. Mössbauer effect investigation of the simple spinelic ferrites 278
7.3.4. Mössbauer effect investigations of the spinelic ferrites with substituted atoms 281
7.3.5. Mössbauer effect investigation of garnet structure ferrites 283
7.4. Irradiation damage in solids 285
7.5. Atomic motion in solids 292
7.5.1. Resonance emission and absorption of nuclear gamma rays and the lattice dynamics aspects 292
7.5.2. Mössbauer effect of the impurity atoms 296
7.5.3. Phase transition investigations 301
7.5.4. Temperature shift of the Mössbauer line 304
7.5.5. Atomic diffusion in solids. 307
References 309

Chapter 8. Application of the Mössbauer effect to physical metallurgy

8.1. Application of the Mössbauer effect to the determination of the steel properties 315
8.2. Application of the Mössbauer effect to the thin films and superparamagnetism 321
References 322

Chapter 9. Application of the Mössbauer effect to chemistry

9.1. Application to coordination chemistry 324
9.2. Application to organometallic compounds 329
References 331

Chapter 10. Application of the Mössbauer effect to biophysics

10.1. Introduction 333
10.2. Hyperfine interactions in Mössbauer spectra of biological molecules 335
10.3. Some examples of Mössbauer effect application to biological molecules investigations 337
References 339

Scanned with OKEN Scanner

Page

Chapter 11. Other Mössbauer effect applications and its future perspectives

11.1. Other Mössbauer effect applications 341
11.2. Future perspectives of the Mössbauer effect 342
References 344

Appendix I. Tables for computing Debye-Waller factors 345

Appendix II. Some Mössbauer isotopes parameters and the simplified nuclear schemes of the Mössbauer nuclei 353

Scanned with OKEN Scanner

E R A T Ă

Pag.	Rîndul sau formula	În loc de	Se va citi
84	(3.74)	$\ldots e^{\frac{1}{2}\Sigma}(\ )$	$\ldots e^{\frac{1}{2}\Sigma(\ )}\}$.
96	8 sus	Debye	Einstein
150	3 sus	$\ldots(\ldots 2Ig - I_e + n)$	$\ldots(\ldots 2Ig - I_e - 1 - n)$.
180	(5.63)	$\ldots \dfrac{p+3\Omega}{p^2+3\Omega p+\delta_2}$.	$\ldots \dfrac{p+2\Omega}{p^2+2\Omega p+\delta_2^2}$.
188	8 sus	$\ldots = e^{-2g}$	$\ldots = 0$
188	(5.86)	$\varepsilon = e^{-2g} - I_1(0)$,	$\varepsilon = \dfrac{I_1(0)}{1-e^{-2g}}$,

Scanned with OKEN Scanner

Redactor RODICA DARIE
Tehnoredactor MIRCEA CONSTANTIN

Bun de tipar 04.09 1972. Tiraj 1500 ex. Hîrtie scris I. A. format 16/70 × 100 de 80 G/m². Coli de tipar 25,25.

C.Z. pentru biblioteci mari 539.172.3 : 539.2.
C.Z. pentru biblioteci mici 539

Întreprinderea Poligrafică „Informația", București, str. Brezoianu 23—25, Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner